

Title	多孔性有機薄膜の構造と吸着状態のナノスケール解析
Sub Title	Nanoscale characterization of structures and gas adsorption of porous organic thin films
Author	清水, 智子(Shimizu, Tomoko K.)
Publisher	慶應義塾大学
Publication year	2024
Jtitle	学事振興資金研究成果実績報告書 (2023.)
JaLC DOI	
Abstract	汚染物質や貯蔵ガスを吸着する性質を持ち、触媒としての作用も期待される多孔性有機薄膜は近年注目される物質である。その評価方法の確立を目指し、薄膜の作製および走査型プローブ顕微鏡(SPM)をベースとした実験技術を用いたナノスケールの構造評価を実施している。初年度は以下の4項目を実施した。 1)探針増強ラマン分光によるナノメートルスケール分析：通常のマクロスケールラマン分光では現れるはずのない信号が得られ、いわゆる振動分光の選択則が破られることを発見した。これはナノメートルスケールに光を局在させた効果によるものである。論文を投稿し査読中である。 2)SPMと局所赤外振動分光による金属-有機構造体薄膜の構造評価：前年度までの問題点を解決し、ナノメートル分解能で金属-有機構造体薄膜の構造を明らかにしたうえで、薄膜を構成する分子の振動信号を得ることに成功した。有機分子と金属イオンの配位結合を意味する振動の他、結合が形成されていない部分があることを意味する信号も得られ、薄膜中には構造欠陥が存在することが示唆された。しかし、帰属できない振動ピークが現れたなど疑問点も残された。 3)機能性有機分子の金属基板上での自己組織化によるクラスター形成の観察：分子同士の相互作用により薄膜が形成されると予想していたが、鎖状や3の倍数の数の分子がクラスターを形成するという非常に珍しい現象が発見された。現在その理由を理論シミュレーションにより明らかにすべく共同研究を実施している。 4)アモルファスの共有結合性有機構造体薄膜の作製とその構造評価：薄膜の作製を目指したものの粒子状の構造が観察されたことから、作製方法を根本的に見直す必要が明らかとなった。総合すると、扱う分子や作製方法により予想とは異なる構造が得られる場合もあるが、SPMと局所振動分光を組み合わせた新しい評価技術を多孔性有機薄膜に適応する筋道を立てられたと言える。 Porous organic thin films have attracted attention in recent years due to their gas adsorption properties, which are useful for trapping contaminants and storing gases, as well as their expected catalytic properties. Our objective is to establish characterization protocols for these materials. To achieve this objective, we fabricate thin films and perform nanoscale structural characterization using scanning probe microscopy (SPM)-based experimental techniques. In the first year, we conducted the following four topics: 1)Nanoscale Analysis Using Tip-Enhanced Raman Spectroscopy: We obtained signals that would not typically appear in conventional macroscopic Raman measurements, discovering a violation of the so-called selection rule of vibrational spectroscopy. This is due to the localization of light at the nanoscale. A paper on this topic has been submitted and is under review. 2)SPM Combined with Local Infrared Vibrational Spectroscopy to Characterize Metal-Organic Framework Thin Films: Addressing technical challenges encountered previously, we have successfully elucidated the structures of metal-organic framework thin films at the nanoscale and obtained molecular vibrational signals. Apart from vibrations originating from ligand bonding between organic molecules and metallic ions, we have also detected signals indicative of non-bonded components, suggesting the presence of structural defects within the films. Nonetheless, some questions remain, such as the inability to attribute certain vibrational peaks. 3)Observation of Cluster Formation through Self-Assembly of Functional Organic Molecules on a Metal Substrate: While we anticipated thin film formation through molecular interactions, we discovered a highly unusual phenomenon where chain-like clusters and clusters made of multiple of three molecules were formed. We are currently conducting collaborative research to elucidate the reasons behind this through theoretical simulations. 4)Fabrication and Structural Evaluation of Amorphous Covalent Organic Framework Thin Films: Despite aiming for thin film fabrication, we observed particle-like structures. It is necessary to reevaluate the fabrication method. In conclusion, depending on the molecules and fabrication processes, unexpected structures sometimes appear, but we are close to establishing the characterization of organic porous thin films using SPM combined with local vibrational spectroscopy.
Notes	

Genre	Research Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=2023000010-20230139

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

2023年度 学事振興資金（個人研究） 研究成果実績報告書

研究代表者	所属	理工学部	職名	准教授	補助額	1,000千円 (特A)
	氏名	清水 智子	氏名(英語)	Tomoko K. Shimizu		

研究課題（日本語）

多孔性有機薄膜の構造と吸着状態のナノスケール解析

研究課題（英訳）

Nanoscale characterization of structures and gas adsorption of porous organic thin films

1. 研究成果実績の概要

汚染物質や貯蔵ガスを吸着する性質を持ち、触媒としての作用も期待される多孔性有機薄膜は近年注目される物質である。その評価方法の確立を目指し、薄膜の作製および走査型プローブ顕微鏡(SPM)をベースとした実験技術を用いたナノスケールの構造評価を実施している。初年度は以下の4項目を実施した。

1) 探針増強ラマン分光によるナノメートルスケール分析：通常のマクロスケールラマン分光では現れるはずのない信号が得られ、いわゆる振動分光の選択則が破られることを発見した。これはナノメートルスケールに光を局在させた効果によるものである。論文を投稿し査読中である。

2)SPMと局所赤外振動分光による金属-有機構造体薄膜の構造評価：前年度までの問題点を解決し、ナノメートル分解能で金属-有機構造体薄膜の構造を明らかにしたうえで、薄膜を構成する分子の振動信号を得ることに成功した。有機分子と金属イオンの配位結合を意味する振動の他、結合が形成されていない部分があることを意味する信号も得られ、薄膜中には構造欠陥が存在することが示唆された。しかし、帰属できない振動ピークが現れたなど疑問点も残された。

3)機能性有機分子の金属基板上での自己組織化によるクラスター形成の観察：分子同士の相互作用により薄膜が形成されると予想していたが、鎖状や3の倍数の数の分子がクラスターを形成するという非常に珍しい現象が発見された。現在その理由を理論シミュレーションにより明らかにすべく共同研究を実施している。

4)アモルファスの共有結合性有機構造体薄膜の作製とその構造評価: 薄膜の作製を目指したものの粒子状の構造が観察されたことから、作製方法を根本的に見直す必要が明らかとなった。

総合すると、扱う分子や作製方法により予想とは異なる構造が得られる場合もあるが、SPMと局所振動分光を組み合わせた新しい評価技術を多孔性有機薄膜に適用する筋道を立てられたと言える。

2. 研究成果実績の概要（英訳）

Porous organic thin films have attracted attention in recent years due to their gas adsorption properties, which are useful for trapping contaminants and storing gases, as well as their expected catalytic properties. Our objective is to establish characterization protocols for these materials. To achieve this objective, we fabricate thin films and perform nanoscale structural characterization using scanning probe microscopy (SPM)-based experimental techniques. In the first year, we conducted the following four topics:

1)Nanoscale Analysis Using Tip-Enhanced Raman Spectroscopy: We obtained signals that would not typically appear in conventional macroscopic Raman measurements, discovering a violation of the so-called selection rule of vibrational spectroscopy. This is due to the localization of light at the nanoscale. A paper on this topic has been submitted and is under review.

2)SPM Combined with Local Infrared Vibrational Spectroscopy to Characterize Metal-Organic Framework Thin Films: Addressing technical challenges encountered previously, we have successfully elucidated the structures of metal-organic framework thin films at the nanoscale and obtained molecular vibrational signals. Apart from vibrations originating from ligand bonding between organic molecules and metallic ions, we have also detected signals indicative of non-bonded components, suggesting the presence of structural defects within the films. Nonetheless, some questions remain, such as the inability to attribute certain vibrational peaks.

3) Observation of Cluster Formation through Self-Assembly of Functional Organic Molecules on a Metal Substrate: While we anticipated thin film formation through molecular interactions, we discovered a highly unusual phenomenon where chain-like clusters and clusters made of multiple of three molecules were formed. We are currently conducting collaborative research to elucidate the reasons behind this through theoretical simulations.

4) Fabrication and Structural Evaluation of Amorphous Covalent Organic Framework Thin Films: Despite aiming for thin film fabrication, we observed particle-like structures. It is necessary to reevaluate the fabrication method.

In conclusion, depending on the molecules and fabrication processes, unexpected structures sometimes appear, but we are close to establishing the characterization of organic porous thin films using SPM combined with local vibrational spectroscopy.

3. 本研究課題に関する発表

発表者氏名 (著者・講演者)	発表課題名 (著書名・演題)	発表学術誌名 (著書発行所・講演学会)	学術誌発行年月 (著書発行年月・講演年月)
松本征大, 清水智子	金属有機構造体薄膜のナノスケール赤外分光測定	2023年日本表面真空学会関東支部講演大会	2023年4月16日
Tomoko Shimizu, Kanae Yamanami, Kazuma Matsui, Yuto Fujita, Ryu Aasari, Tomoko Kusawake, Hiroshi Watanabe	Nanoscale structures and self-assembling mechanism of porous organic thin films revealed by scanning probe microscopy and molecular dynamicssimulation	Aamerican Chemical Society ACS Fall 2023	2023年8月16日
Tomoko K. Shimizu	How to obtain atomic-scale structural information from technologically relevant nanomaterials using scanning probe microscopy? (Invited)	2023年日本表面真空学会学術講演会	2023年10月31日
Yukihiro Matsumoto, Tomoko K. Shimizu	Structural Characterization of metal-organic framework thin films using infrared scattering-type scanning near-field optical microscopy	2023年日本表面真空学会学術講演会	2023年10月31日
Taku Kaneko, Keisuke Sagisaka, Tomoko K. Shimizu	Diarylethene clusters on Ag(111) studied by low temperature scanning tunneling microscopy	2023年日本表面真空学会学術講演会	2023年10月31日
Tomoko K. Shimizu, Taku Kaneko, Keisuke Sagisaka	Scanning tunneling microscopy studies of diarylethene monolayer and cluster formation on noble metal surfaces	AVS 69th International Symposium & Exhibition	2023年11月9日
藤田優人, 早澤紀彦, Balois-Oguchi Maria Vanessa, 田中拓男, 清水智子	近接場光によるカーボンナノチューブ内の偏光共鳴ラマンの選択則変化	2024年第71回応用物理学会春季学術講演会	2024年3月23日