OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Structural investigation of dynamical solid/liquid interface by time-resolved X-ray reflectometry
Author(s)	藤井, 宏昌
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/76602
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（藤井　宏昌）	
論文題名	Structural investigation of dynamical solid/liquid interface by time-resolved X-ray reflectometry （時分割Ｘ線反射率法を用いた動的な固液界面の研究）

論文内容の要旨

固体/液体界面（以下、固液界面）における非平衡現象は近年まで適用可能な測定技術が乏しく、基礎的な現象ですら十分な理解が得られてこなかった。近年の高輝度放射光技術の発展により、原子、分子スケールでの固液界面構造測定が可能となったが、非平衡状態の調査には技術的な課題が多く残されており、現象の理解も十分でない。そこで本論文では、新たに開発した時分割Ｘ線反射率法を典型的な固液界面非平衡現象に適用することで、構造の観点から機構解明に取り組んだ。第一に、時分割Ｘ線反射率法を発展させ、10ms以下の時間分解能と5Å程度の空間分解能を両立した界面構造測定を可能にした。これにより、典型的に1s以下の応答速度である原子・分子の移動を伴う固液界面での非平衡現象を直接観測することを可能にした（第２章）。第３章では、この手法を固液界面の表面酸化現象に適用して、鉄表面における酸化過程の初期構造を定量評価することに成功した。その結果、長年未解明であった初期過程の構造が多くの欠陥を含んだスピネル構造であることを示した。加えて、従来理論で無視されてきた被膜内に存在する空間電荷の影響を示唆する初期過程を観察した。第４章では、強いイオン相関をもつ高濃度電解液の界面挙動を調べるため、イオン液体/金界面の電気二重層構造の変化を時分割測定した。金電極の電位ステップに対して1s以上の時定数を持つ遅い応答を観測し、更に、遅い応答速度は金電位の極性だけに依存して電位の高さには寄らないことを明らかにした。この結果から、遅い応答は多層化したイオン液体の電気二重層を反転するためエネルギー障壁が高く、その過程に多くのイオン位置の交換を伴うと考察した。第５章では、固体が形成する電気二重層とそれに関連した有機半導体の性質に着目し、有機デバイスの機能に関連する界面での分子変形を観測した。本研究で開発した手法は、化学反応過程などの繰り返し測定が困難な現象の測定を可能にした。今後、化学反応過程の理論計算と実験結果の定量的な比較が可能となり、実験結果に基づいた確かな理解が得られることが期待される。

様式７

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　藤井　宏昌　）		
	（職）	氏　名
論文審査担当者		
主 査	教授	関山　明
副 査	教授	井澤 公一
副 査	教授	山本　俊
副 査	教授	若林 裕助（東北大学理学研究科）

論文審査の結果の要旨

固液界面で生じる様々な現象には有用性が高いものも含まれているが，測定の難しさのために，基礎的な事項ですら実験的な裏付けが乏しい場合が多い。本論文では，固液界面を主な対象として，今日の放射光技術を用いてその構造と物性の関連を詳細に調べている。第二章で時間分解X線反射率測定法を提案し，従来数分以上の時間を要していた反射率測定を，統計精度のみによって時間分解能が制限されるように改善した。この手法を用いて25ms時間分解能での鉄不動態形成過程の測定を第三章で報告している。この測定によって，従来から推測されていた通り鉄の被膜が二層構造を持つことを直接観測した。また不動態である内層が最初の400ms程度の時間では欠陥を多く含むスピネル構造である事，膜成長の律速過程が最初の1秒程度の時間ではその後と異なることを見出した。既存の理論モデルでは説明できない初期過程の振る舞いを明確にし，それを説明できる律速過程の変化について提案した。第4章ではイオン液体の電気二重層形成の時間発展を測定し，遅い時間発展とその印加電圧依存性について考察した。第5章ではシリコンと分子性固体の間の界面について高い空間分解能で構造測定を行い，電気的性質の起源を明らかにした。特に二次元結晶構造を示す有機半導体では一分子層膜と二分子層膜での伝導特性の違いを，界面での分子変形から説明できることと示した。

申請者はこれらの結果を正確に発表した。殊に鉄不動態形成過程については測定手法の開発，既存の理論モデルとの比較検討と，得られた実験結果に基づく微視的な膜形成過程の提案を行っており，独自性のある研究と言える。以上により，本論文を博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。