

(続紙 1)

京都大学	博士 (理学)	氏名	巻野 勇喜雄
論文題目	Chemical Interpretation of Superconductivity by Valence Electron Parameters (価電子パラメーターによる超伝導の化学的解釈)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文では、擬ポテンシャル半径から導出される価電子パラメーターにより超伝導の発現を化学的見地から解釈し、その臨界温度の評価を可能にする経験的關係式を決定した。</p> <p>これまで化学的見地から遂行されている研究では、価電子パラメーターとして原子に対する電気陰性度が選択されているが、従来法の電気陰性度が価電子の平均状態を反映するパラメーターであるために十分な結果が得られていない。そこで、本研究では価電子パラメーターとして軌道角運動量に依存する価電子状態を反映する擬ポテンシャル半径とこれから導出される軌道電気陰性度を選択して、超伝導を発現する種々の物質 (24元素、286A_nB (n=1, 2, 3)化合物、49銅酸化物および34鉄化合物) を系統的に解釈することを試みた。</p> <p>まず、元素物質に対して臨界温度T_cとs電子の軌道電気陰性度 $\chi(s) (= [Z/r(s)]^{1/2})$ の関係を検討した結果、幾つかの遷移元素を除いてT_c値は近似的に上に凸の三角形の依存性が認められ、$\chi(s) \approx 2.0$ で最大のT_c値が示された。また、$\chi(s)$値と元素物質のバンドギャップの関係から金属-半導体遷移が $\chi(s) = 2.098$ に対応することが明らかとなった。これらの結果から $\chi(s) \approx 2.0$ において高い臨界温度T_cの発現が示唆された。さらに、幾つかの遷移金属を除いてT_c/N(e) (N(e): 原子価電子数) がs電子の擬ポテンシャル半径r(s)の3乗に比例することが示唆された。</p> <p>つぎに、p電子の効果を考慮してsⁿp^m電子構造に対する軌道電気陰性度 $\chi(s^n p^m) (= [Z/r(s^n p^m)]^{1/2} E_{Nav}$ (Z: 原子価、E_{Nav}: 電子数を考慮した平均を示す。)) と同一原子内のs電子とp電子あるいはd電子の擬ポテンシャル半径差 Δr_{ENav} を座標軸に選択して2次元マップの作成を検討した。その結果、超伝導を発現する元素およびA_nB (n=1, 2, 3) 化合物は4つの境界線 ($\chi(eff)$が一定の2つの境界線、$\chi(s^n p^m)$と Δr_{ENav}に依存する境界線および Δr_{ENav}が一定の境界線) によって形成される領域内にプロットされることが明らかとなった。また、金属-半導体遷移境界に対応する軌道電気陰性度 $\chi(eff) = 2.046$ に付近に数多くの物質がプロットされることが認められ、金属-半導体遷移が超伝導発現と密接に関係することが示された。</p> <p>さらに普遍的に超伝導物質を価電子パラメーターによって解釈するために、各元素の価電子の電子状態を考慮して設定した65元素の価電子の混成状態に基づく有効軌道電気陰性度r(eff)と有効価電子数N(v)を用いてT_c/N(atom)-$\chi(eff)$およびT_c-N(v)r(eff)³関係を検討した。その結果、T_c/N(atom)-$\chi(eff)$ 関係においては $\chi(eff) = 2.046$ に付近で極大値をもつ凸の三角形の関係が得られ、軌道電気陰性度が $\chi(eff) = 2.046$ に近い値を示すと共に化合物は高いT_c値を示すことが明らかとなった。また、経験的パラメーターN(v)r(eff)³とT_c値の関係では、T_c値がN(v)r(eff)³に対して線形関係を示すことが明らかとなった。</p> <p>以上の結果から、原子価電子状態を考慮して仮定された65元素に対するr(eff)とN(v)から決定される $\chi(eff)$ により超伝導発現が予知され、N(v)r(eff)³に対する線形関係によって臨界温度T_c値を経験的に推定できることが期待される。</p>			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、擬ポテンシャル半径、軌道電気陰性度などの価電子パラメーターによって超伝導の発現条件と臨界温度を記述することを試みた研究である。

これまでに超伝導の発現および臨界温度を電気陰性度と関係づける研究は数多く認められているが、十分に記述できる結果は得られていない。これに対して、本論文では軌道電気陰性度 $\chi(\text{eff})$ とバンドギャップの関係に注目して金属-半導体遷移に対応する軌道電気陰性度の閾値 $\chi(\text{eff})_{th}$ を決定し、この閾値 $\chi(\text{eff})_{th}$ が高い臨界温度の発現と密接に関係することを明らかにしている。

続いて、 $s^n p^m$ 電子構造に対する軌道電気陰性度 $\chi(s^n p^m)$ と同一原子内のs電子とp電子あるいはd電子の擬ポテンシャル半径差 Δr_{ENav} を座標軸に選択して2次元マップの作成することに成功し、元素および化合物の超伝導発現を2つの価電子パラメーター $\chi(s^n p^m)$ と Δr_{ENav} によって記述できる方法を提示している。

さらに、元素の電子状態を考慮して設定した65元素に対する有効軌道電気陰性度 $\chi(\text{eff})$ 値と有効電子数 $N(v)$ 値を用いて $T_c/N(\text{atom}) - \chi(\text{eff})$ 関係および $T_c - N(v)r(\text{eff})^3$ 関係を約400という数多くの超伝導物質に対して検討し、 $T_c/N(\text{atom})$ 値が $\chi(\text{eff})_{th}$ において極大値をもつ凸三角形の依存性を示すことおよび T_c が $N(v)r(\text{eff})^3$ に対して直線関係を満足することを見出している。すなわち、 $\chi(\text{eff})_{th}$ を有することが高い T_c 値を得るための最適条件であることを明示し、経験的に決定された $T_c - N(v)r(\text{eff})^3$ 直線関係を用いることにより新しい超伝導物質の探索法を提案していることは特筆に値する。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成26年1月14日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降