

氏 名	松 下 栄 子 まつ した えい こ
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 670 号
学位授与の日付	昭 和 56 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	理 学 研 究 科 物 理 学 第 一 専 攻
学 位 論 文 題 目	遷移金属水素化物の超伝導と同位元素効果の研究

論文調査委員	(主 査) 教 授 松 原 武 生	教 授 富 田 和 久	教 授 恒 藤 敏 彦
--------	----------------------	-------------	-------------

論 文 内 容 の 要 旨

多くの遷移金属は水素を多量吸収できることが知られている。特にパラジウムについては、その水素化物 PdH_x に関する構造と物性についての研究が古くからなされてきたが、水素の含有量が大きいところ ($x > 0.81$) でそれが超伝導になることが発見されたのは比較的最近になってからである。そして PdH_x の超伝導は次の二つの特異性のため、実験・理論両面から大きな関心を持たれる問題になった。すなわちその第一は、Hの含有量が増すほど超伝導転移温度 T_c が高くなることであり、第二は水素を重水素に置換した方が T_c が高くなる、いわゆる逆同位元素効果である。最初の点については、この超伝導が、Hを含むことによって現われる光学型の格子振動を媒介として発生すると解釈することにより説明された。第二の逆同位元素効果については、もし Pd 金属中に入り込んだ水素あるいは重水素原子の Pd に束縛されるバネ定数が、水素の方が重水素よりも少し (約 1.2 倍) 大きいと仮定すれば説明できることが現象論的に示されている。

申請者は主論文の第 2 部でこの仮定を理論的に裏付けることを試み、原子間のポテンシャルとして簡単な Morse 型をとって、水素または重水素原子の大きな非調和振動を考慮してバネ定数の実効値が逆同位元素効果を理解させる程度の大きさに、HとDとで異なりうることを示している。さらに申請者は主論文の第 1 部において、最初に仮定した Morse 型ポテンシャルの妥当性に対する疑義を取除くため、問題を電子論的に調べ直している。遷移金属の凝集機構の電子論は、Friedel スクールによって発展させられているが、申請者はその手法を取り入れ、水素化物の凝集エネルギーへの水素または重水素の零点振動の影響を適当に取り入れて、電子論でも、第 2 部の結論が定性的にそのまま成り立つことを確かめている。

参考論文 1 は squaric acid と呼ばれる二次元的な水素結合網を持つ物質の強弾性的相転移の微視的理論を展開したもの、参考論文 2 は A-15 型構造を持つ金属間化合物におけるマルテンサイト変態と超伝導転移の競合問題を、バンド・ヤーン・テラー効果の立場から一般に論じたもの、参考論文 3 は金属微粒子のフォノン・スペクトルをモーメント展開法で求める方法を与えたもの、参考論文 4 は金属微粒子のメスバウアー効果に見られる粒径依存性に対する一つの理論を提案したもの、参考論文 5 は参考論文 2 の速報で

ある。

論文審査の結果の要旨

申請論文は2部から成り、超伝導性 PdH_x 系の逆同位元素効果と呼ばれる現象をその第2部で原子論的に、第1部で電子論的に扱って相互に補完しあっている。申請者は PdH_x 系の超伝導と、その逆同位元素効果についての過去のすべての実験および理論研究を詳しく調べ、結局残された未解決の問題は PdH_x の光学型フォノンについて

$$m_H \omega_H^2 \approx 1.2 m_D \omega_D^2$$

で示される同位元素効果は何故現われるかを説明することであることに気付いた。これは申請者の卓見であって、水素（重水素）格子のバネ定数の同位元素効果に相当するこの事実は、非調和振動を考えない限り理解できないことである。そこで申請者は「self-consistent Einstein モデル」を採用し、原子間に簡単な Morse 型ポテンシャルを仮定し、Pd 金属がH（D）を含んだとき体積が膨脹する経験事実だけを用いると、上記の同位元素効果が自然に導けることを、初等的に明快に示している。しかも理論に現われたパラメーターは、利用できる実験データをすべて動員して推定し、こうして得られた結論が定量的にも受入れられるものであることを説得性を持って示している。しかし出発点で仮定された Morse 型ポテンシャルが妥当であるかどうかは、遷移金属水素化物の場合疑問が残る。そこで申請者はより基本的な電子論に基づいて、tight-binding 近似により Pd の s, p, d 軌道関数およびHのs軌道関数から作られるエネルギー・バンドを求め、その中でH（またはD）1個を平衡位置からずらしたときのエネルギー変化を電子論的に計算することによって、バネ定数を直接導くことを試みている。ここで申請者が用いた方法は真に巧妙で、煩雑なバンド計算に迷い込むことを避け、既に行われている詳細なバンド計算の結果をできるだけ大局的に再現するようなグリーン関数の連分数展開を取り入れ、またH（D）原子の零点振動についての平均は、パラメーターのフーリエ成分を Debye-Waller 因子の形で考慮するよう工夫して、問題を極めて手際よく処理している。こうして電子論的に正しく凝集機構を考慮した扱いによっても、所期の逆同位元素効果が原子論と同様に導かれることを証明している。

以上申請者の論文は、 PdH_x 系の超伝導における逆同位元素効果の本質を適確に見きわめ、それに対して明快な原子論的あるいは電子論的解釈を与えたもので、今後重要になるかもしれないこの興味ある現象に対する基礎理論を提供し、この分野に大きな寄与を与えるものと判断される。また参考論文は、超伝導に関するものの他に、金属微粒子、強弾性体に関する独創的価値の高いもので、申請者が広い知識とすぐれた実力を持つことを示すものである。

よって本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認められる。