

受贈

関・本題

金属微粒子の超伝導

1975年 1月

名古屋大学 工学部

松尾 進

目 次

第 1 章 序論	3
第 2 章 試料	19
§ 2.1 微粒子の製作法	19
§ 2.1 微粒子の粒径の決定	30
第 3 章 測定法	39
§ 3.1 磁化率の測定	39
§ 3.2 電気抵抗の測定	48
§ 3.3 クライオスタット、温度の決定	50
第 4 章 測定結果	58
§ 4.1 反磁性磁化率および電気抵抗の温度変化	58
§ 4.2 超伝導遷移温度 T_c の粒径依存性	71
第 5 章 議論	80
第 6 章 結論	109
謝辞	113
Appendix A パネ定数が一ヶ所だけ異なった 一次元鎖の格子振動を与える永年方程式の 導出	114

Appendix B	自由端を持つ一次元鎖に対する 永年方程式 (5-31) の解析的な解	119
Appendix C	自由端を持つ格子の振動数の平 均値	122
参考文献		127

第1章 序論

1908年の Kammerlingh-Onnes によるヘリウムの液化によって極低温での物質の性質に関する実験的な研究が始まり、古典物理学では説明することのできない新しい現象が続々と発見された。すなわち金属の超伝導、de Haas - van Alphen 効果、ヘリウムの超流動などの現象が発見され、これらに先立って見出されていた低温比熱の異常などとともに物性論の基本的な問題として提示されることとなったのである。なかでも 1911年に Kammerlingh-Onnes 自身によって発見された、Hg の電気抵抗が約 4K 以下で完全に消失する現象は超伝導と呼ばれ、その後種々の金属についても観測された。1920年代の量子論の発展とそれに続くその物性論への適用が目覚ましい成功を納めたにもかかわらず、この超伝導現象の解明は長い間物性論のもっとも困難な問題として残っていた。多くの実験的、理論的研究が積み重ねられたのち、本質的な理解がなされたのは 1957年の Bardeen, Cooper, Schrieffer の理論 (B-1) によってであった。

超伝導は最初ある温度 (超伝導遷移温度 T_c) 以下で電気抵抗が消失する現象として発見されたわけであるが、のちにいくつかの基本的な性質が実験的にさらに知られた。すなわち超伝導体の内部には磁束が存在せず完全反磁性を示

すこと (Meissner 効果)、その完全反磁性がある磁場 (臨界磁場 H_c) 以上でこわれること、 T_c 以下では電子比熱が $\exp(-T_0/T)$ の形の温度依存性を持ちエネルギーギャップの存在を示していること、同位元素効果と言われる $T_c \sqrt{M} = \text{const.}$ (M : 原子量) の関係が存在することなどである。そして常伝導—超伝導遷移は二次の相転移であることが明らかにされた。

これらの性質を理解するために理論的な進歩が段階的になされた。まず超伝導体の熱力学的な性質を説明するために二流体モデルが考えられ、また電磁気的な性質を現象論的に扱う London 方程式が導かれた (B-1)。そして London 方程式を電子論的に基礎づけるものは、波動関数が磁場によって変化を受けないという性質であることが示唆された (L-2)。現象論的にはさらに Ginzburg と Landau (G-1) が二次の相転移に関する統計力学の一般論に基づいていわゆる G-L 方程式を導き、超伝導体の熱力学および電磁気的な性質をよく説明した。Pippard (P-1) は実験に基づいて London 方程式を修正し、超伝導電子が非局所的に電磁場を感じることを考慮した方程式を導き、コヒーレンスの長さ (coherence length) という重要な概念を導入した。これらの現象論の発展の上に立ち、Abrikosov (A-1) は G-L 方程式を用いていわゆる第一種と第二種の超伝導体の相異を明らかにし、第二種超伝導体の磁気的な性質を解明した。これによって超伝導マグネットや送電線への超伝導体の応用に関する研究が加速されることとな

ったのである。

一方、同位元素効果は超伝導の本質が電子-格子相互作用にあることを暗示しているが、Fröhlich (F-1) は同位元素効果の発見とは独立に格子振動との相互作用による電子のエネルギーの変化をとり入れた計算を行なった。しかしこの理論は同位元素効果を説明したものの、真の超伝導性をもつ相の出現を示すことができず、また常伝導相と「超伝導相」との間のエネルギー差もけた違いに大き過ぎる値を与えた。この理論は一電子状態のエネルギー固有値に対する補正を与える自己エネルギーの二次摂動による計算に基づいているが、現在ではこのエネルギーの補正は常伝導相と超伝導相ではほとんど変わらないと考えられている。

1956年 Cooper (C-1) は格子振動を媒介として実効的に電子間に引力が働きうることに注目して、電子二個の間に引力が働いている場合について考察し、これらの電子が一種の束縛状態 (Cooper pair) を作って通常の状態よりも低いエネルギー状態、すなわち超伝導と見なされる状態が実現しうることを示した。1957年 Bardeen, Cooper, Schrieffer (B-1) はこの実効的な引力に基づいて、金属中の電子が実際には多数あることを考慮した多体問題としての取り扱いを変分法を用いて行なった。この BCS 理論は、常伝導状態よりもエネルギーが低い状態が T_c 以下で出現してその状態は超伝導性を示し、エネルギースペクトルにはギャップが存在して観測されているような比熱の異

常が生じることを示した。そして常伝導状態と超伝導状態の間のエネルギー差も実験値と同程度の大きさを与えた。これによって超伝導の基本的な問題は解決されたのである。この理論によれば超伝導遷移温度 T_c は次式によって与えられる。

$$T_c = 1.14 \frac{\hbar\omega}{k_B} \exp\left(-\frac{1}{N(0)V}\right), \quad (1-1)$$

ここで、 $\hbar\omega/k_B = \theta_D$ はデバイ温度、 $N(0)$ はフェルミエネルギーでの状態密度であり、 V は実効的な電子間引力の強さであるが、BCS 理論ではこれを第一原理から求めずパラメーターとしてとり入れている。

その後 Bogoliubov (B-2) は電子の生成、消滅演算子に対する正準変換を用いた定式化を行ない、Gor'kov (G-2) はグリーン関数を用いた定式化を行なってともに BCS 理論を追認した。グリーン関数を用いた定式化はその後さらに発展し、電子-格子相互作用を直接あらわす Fröhlich ハミルトニアン (F-2) に基づいて電子間の実効的な引力が持つ時間遅れの性質がとり入れられ、超伝導固有状態の寿命などが計算された。これらの発展は Eliashberg (E-1)、Nambu (N-1)、Schrieffer (S-1)、Wada (W-1) らによってなされている。そして BCS 理論では電子-格子相互作用の詳細を考慮することなく、実効的な引力はパラメーター V としてとり入れ

られるだけであったが、このグリーン関数を用いた定式化によって電子の状態および格子振動の詳細が T_c にどのように反映されるかが分るようになった (M-1)。また Gor'kov (G-3) はこの定式化を用いて G-L 方程式を微視的に基礎づけている。

上に見て来たように現在では超伝導の理論的解明は進歩してかなり精密な議論がなされているが、その微視的な本質の理解は BCS 理論あるいはそれに先立つ Cooper の理論に尽きていると言っても過言ではないであろう。ここでは後の第 5 章での議論のためにその準備も兼ねて、金属の超伝導の本質をなしている、電子-格子相互作用に基づく実効的な電子間の引力の物理的な意味を考え、この引力によって常伝導状態よりもエネルギー的に安定な相が生じうることを Fig. 1 の模型を使って直観的に示そう。電子 1 が格子の中を動き回ると、その近くの結晶格子はイオンと電子の間のクーロン力のために少しひずんで電子 1 の作るポテンシャル場をスクリーンするが、電子のエネルギーがある範囲内にあるとスクリーンし過ぎ (overscreening) てしまう。すると少し遠くにある電子 2 は電子 1 付近に正味の正の電荷を感じ、実効的に電子 1 と電子 2 の間には引力を生じうることになる。電子間に引力が働けば、電子が対をなすようなある種の束縛状態が実現することが予想される。そのような束縛状態がいわゆるクーパー対 (Cooper pair) である。この

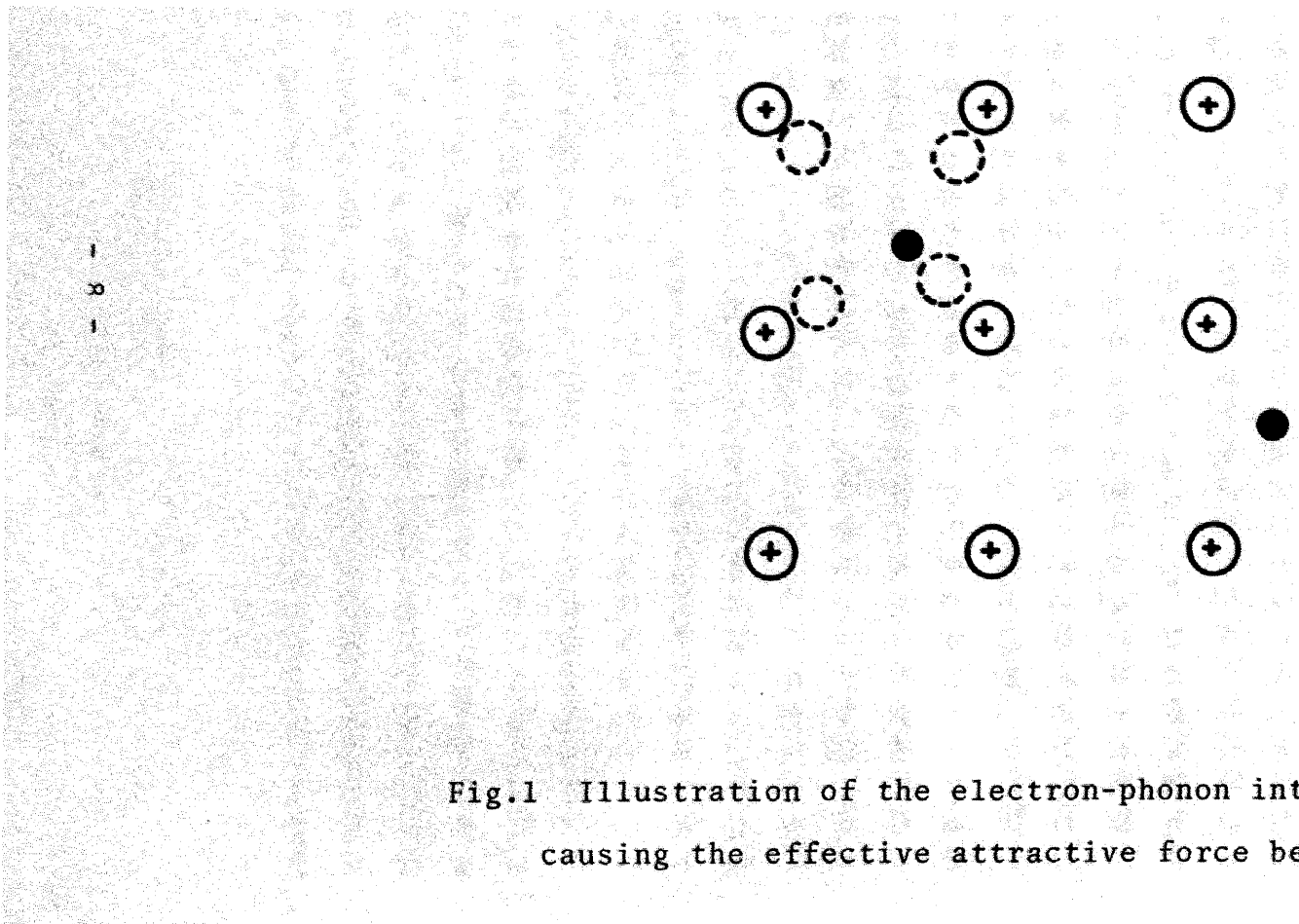


Fig.1 Illustration of the electron-phonon interaction causing the effective attractive force between electrons.

ような引力が働いている電子系の問題は本質的にはいわゆる多体問題で、これを解いて系のエネルギーが最低になるようなクーパー対の運動量空間での分布を求めたのが BCS 理論である。

このように超伝導に関する基礎研究は近年進歩してその本質はほぼ解明されたと言ってもよいが、研究を押し進めた原動力の一つは超伝導が秘めている種々の応用の可能性であり、これによって基礎研究と同時に精力的に応用研究が進められてきた。電気抵抗 0 の性質を利用して、既に実用化されている超伝導マグネットは物性研究の他に、MHD 発電 (A-2) やコンパクトで大容量の発電機の界磁発生用に (Y-1)、あるいは超高速鉄道の浮上磁石 (K-1) に応用されようとしており、超伝導線による送電も実用化研究が進められている (S-2)。また超伝導体間のトンネル効果である Josephson 効果 (J-1) がある。この現象はそれ自身巨視的な凝縮状態固有の性質の一つとして物理的に興味深くまた重要であるが、また高感度の磁束計 (Z-1, Z-2)、赤外線検知器 (R-1)、標準電圧の発生源 (F-3) などの多彩な応用が開けようとしている。

これらの応用を考える上で障害になるのは超伝導状態を得るには金属を極低温に冷却しなければならないことである。すなわち現在まで知られているほとんどの超伝導体は液体ヘリウム温度近くまで冷却する必要がある、

気体液化の技術が進歩して液体ヘリウムが比較的容易に得られるようになったとはいえ、広い応用のためにはこれはなお大きな障害となっている。この困難を克服するため、これまでおもに遷移金属の合金、金属間化合物を作って T_c の高い超伝導体を得ようとする努力が続けられ、現在では 22 K ~ 23 K 程度の T_c を持つ超伝導体が開発されている。しかしこのアプローチは多分に試行錯誤的であって、最高どの程度の T_c が得られるかということも必ずしも明らかではない。このようなアプローチの他に、電子-格子相互作用に基づかない、新しい引カメカニズムによる超伝導が提案されて、高い T_c が実現されるのではないかと期待されている。Suhl ら (S-3) は $s-d$ 相互作用による超伝導を提唱し、Little (L-3) は、伝導性有機物質が高い T_c を持つ可能性を示し、Ginzburg (G-4) は微粒子の表面効果によって高い T_c が得られる可能性を指摘した。前二者については実験的にそれらを支持するような確実な証拠は未だ得られていない。Ginzburg の言う微粒子の表面超伝導は表面の付着物と電子との間の相互作用、あるいは電子の表面状態に着目したものであるが、超伝導薄膜に関する実験結果がそれに関係するのではないかと見られてきた。すなわち膜厚が 100 Å 程度の薄膜では島状の微粒子の集合となることが多いが、そのような超伝導薄膜では多くの場合 T_c が bulk の物質に比べて上昇することが観測さ

れている (T-1, C-2, C-3, K-2, A-3)。

そもそも微粒子の超伝導についての研究は 1940 年の Shoenberg (S-4) による卵白の中に分散させた水銀微粒子についての研究に始まっている。その後この問題に関する実験的、理論的研究は上述の薄膜に関する測定を中心に精力的になされるようになってきた。超伝導微粒子に関する研究が盛んになってきた背景には、金属微粒子内の電子は bulk と異なった性質を示すとする理論的な予想があった。この問題を古くは 1937 年 Fröhlich (F-4) が比熱について考察しており、その後 Kubo (K-3) が比熱、磁化率について詳しい計算を行なっている。この問題の本質は、粒径が小さくなると電子が閉じこめられている領域が限定されることによって運動量固有値とエネルギー固有値の離散性が重要となり、 E_F/N 程度 (E_F : フェルミエネルギー、 N : 全電子数) のエネルギーのとびが物性に大きな影響を及ぼしうることにある。この効果は超伝導にも影響を及ぼす可能性があり、そのような理論計算もなされている (P-2)。微粒子で重要になりうるもう一つの大きな効果として、さきの Ginzburg (G-4) が指摘したように表面層の影響が大きいことも考えられる。以上のような考え方に基づいて第 5 章で説明するようにいくつかの理論計算、あるいはは理論的な示唆が提出されている。

実験的には先に述べたように超伝導薄膜に関する実験

がかなり行なわれていて、電気抵抗の測定から多くの場合 T_c が上昇することが報告されている (T-1, C-2, C-3, K-2, A-3)。これらの薄膜の膜厚が 100 \AA 程度になると島状の微粒子の集合となることが多いが、さらに微粒子の特性を明確に調べるために特殊な製法による微粒子試料について研究が行なわれている。そのひとつは Zellerら (Z-3, Z-4) が行なった実験で、真空蒸着を応用して表面が酸化物でおおわれた Sn 微粒子を作り、その試料についてトンネル電流-電圧特性を測定して T_c は上昇すると報告している。もうひとつの試みは Watsonら (W-2, W-3) によるもので、特殊な製法で作った多孔質ガラス中に圧力をかけて金属を押し込んで一種の微粒子を作り、In、Tl では T_c が上昇することを報告している。

このように薄膜あるいは微粒子の超伝導についてはかなりの実験が行なわれているが、その結果にはさまざまな解釈がなされてきた。すなわち先に触れた電子の運動量固有値の離散性 (P-2)、格子振動の運動量固有値の離散性 (R-2)、あるいは表面層の割合の増加による格子振動の振動数の変化 (G-5) などが微粒子の T_c に影響を及ぼす要因として注目され、それぞれいくつかの実験をうまく説明するものとされた。またこれまで行なわれてきた薄膜あるいは微粒子の実験では試料がガラスの下地などに付着していることに注目 (M-2, S-5) して、

それらの及ぼす効果が重要であるとの解釈も行なわれている。

以上述べたように実験的にも理論的にも薄膜あるいは微粒子に関する研究はかなりなされているにもかかわらず、それらの試料の T_0 がおもにどのような機構によって支配されているかについて確定的な結論は得られていない。確定的な結論が得られていない理由は実験的な条件によるものであると考えられる。すなわち上に紹介した実験は、試料がガラス下地あるいは酸化物におおわれているために、それらの及ぼす影響も一緒にとりこんだ形で T_0 を測定していることになる。それゆえこれらの効果が重要であるとの解釈もなされており、また実験的にも酸化の程度の違いによって T_0 の変化がかなり見られるという報告 (W-3) もなされている。粒径 100 \AA 程度の微粒子ではその表面層にある原子の割合は全体の原子の 20 ~ 30 % にも達するので、表面層の割合が大きいことによる効果は微粒子のひとつの特性である。したがって、これらまわりをおおっている物質が及ぼすかもしれない効果はそれ自身興味のある問題ではあるが、微粒子の超伝導について考える場合にはその基礎として、まずそれら外界の影響のできるだけ小さい試料について研究することが必要であろう。

本研究はこのような観点からできるだけ表面の自由な微粒子を作製してその超伝導遷移温度 T_0 を測定し、そ

の粒径依存性とその依存性の物質による違いを明らかにして、それらを統一的に理解できるメカニズムがないかを調べることを目的として行なったものである。したがってそのような条件を満足する試料を得ることがひとつの重要な課題であるが、ここで微粒子の作製法について概観し、どのような作製法によって上の条件を満足する試料が得られるかを見よう。金属の微粒子は古くは中世の錬金術師が金属のコロイドとして得たとされているが、これは現在のいわゆる化学的な析出法を用いたわけである。この化学的な方法を含めて現在微粒子の製法はいくつかあり、次の 1) ~ 3) の三つに大別される。

1) 物理的な方法： おもに機械的に粉碎するもので、いくつかの形式のコロイドミルが実用化されている。この方法は微粒子を多量に得る目的には適しているが得られる微粒子は通常ミクロンよりも大きい粒径のものである。この他に電極金属を放電によってソル化させる電気的分散法といわれるものがあり、また電気分解を応用した電気化学的な方法がある。また軟い沈でん物に対して適用できる超音波分散法もある。

2) 化学的な方法 (K-4)： おもに溶液中あるいは気相中の還元反応、酸化反応、加水分解などによって金属あるいは酸化物などを微粒子の形で析出させるものであり、イオン濃度、温度など反応の条件を変えることにより広い範囲で粒径を変化させることができる。しかしこの方

法にはどの金属に対しても用いることのできるような一般的な処方はない。この他に溶液の温度を変化させるなどして溶解度を減少させ、微粒子を析出させる方法なども用いられる。

3) 蒸発法：真空蒸着がその代表的なものであるが、この場合には真空中で蒸発源からとび出した原子あるいは分子がガラスなどの下地に到達して薄膜、あるいは蒸着初期には島状の微粒子の集合となる。1), 2)に挙げた方法は簡単に触れたようにそれぞれの長所、短所があるが、本研究の目的から見ると表面の清浄さという条件から見て適当な方法ではない。この真空蒸着法は表面の清浄さだけから言えば適当な処理によってよい試料となり得るが、厄介な下地の存在の問題がある。これらの問題点をもっともよく解決すると考えられるのは蒸発法の一種の不活性ガス蒸発法であるが、これについては後に少し詳しく述べよう。

4) 特殊な製法：ここに述べる方法は強いて分類すれば1), 2), 3)のどれかに分けられるが、それぞれ特色があるのでこの項にまとめた。

4.1 特殊な製法で作った多孔質ガラス中に圧力をかけて金属を押し込んで微粒子を作る(W-2, W-3)。この「微粒子」は製法から予想されるように繊維状に連なっていると考えられる。

4.2 L1Fなどに中性子線を照射して金属L1を析出させる

方法 (T-2)。

これらの製法による微粒子も本研究の目的から見ると、微粒子の周囲の環境の影響の点から言って適當ではない。

本研究で採用した不活性ガス中蒸発法 (K-5) は蒸発法の一つで、不活性ガス雰囲気中で金属を加熱、蒸発させる方法である。この方法は比較的古くから知られ、得られる微粒子は金属すす (metal black) と呼ばれて赤外線検知器や化学的な触媒としての応用が考えられてきた。本研究の目的に適していると考えられる理由は、第2章で詳しく述べるように微粒子がガス雰囲気中で生成するために真空蒸着の場合のような下地を必要とせず、また適當な捕集法を用いれば表面の酸化を最小限に抑えることができるためである。

これまで見てきたように微粒子の超伝導に関係すると見られる研究は実験的にも理論的にも近年かなりなされているが、その T_c を支配している主要なメカニズムに関しては確定的な結論が得られていない。その理由はおもに実験条件にあると考えられ、下地など外界の影響のない、できるだけ自由な表面をもつ微粒子試料について実験を行なうことが微粒子の超伝導を議論するための基礎としてもっとも必要であると考えられる。本研究はこの点を実験的に可能な限り実現して、微粒子の T_c の変化を統一的に理解しようとするものである。すなわち

本研究の目的は

- (1) 表面ができるだけ自由な微粒子試料を作製してその超伝導遷移温度 T_c を決定し、
- (2) T_c の粒径依存性および
- (3) 粒径依存性の物質による相違を明らかにして、
- (4) (2), (3) の性質を統一的に理解しようとするところにある。

これらの点が分かればまず外界の影響を除いた超伝導微粒子固有の性質が明らかとなり、その T_c を支配している主要なメカニズムが明らかとなる。このような基礎的な研究は、微粒子のおかれている外界の素励起との相互作用などによる新しい超伝導のメカニズムなどの興味ある分野の基本的な出発点ともなり得るであろう。

以下第2章で、不活性ガス中蒸発法による微粒子の製法および得られた微粒子試料について、ついで第3章で T_c の測定法について述べる。第4章で Al, In, Pb 微粒子、補足的に Sn 微粒子に対する測定結果について述べ、とくに T_c の粒径依存性および物質による粒径依存性の相違について論じる。第5章で、測定結果に基づいて微粒子の T_c 変化の原因について考察し、その主要な原因が格子振動の変化にあることを明らかにする。第6章では本研究で明らかになった問題をまとめ、あわせ

て T_c の高い超伝導体を得る可能性について論じる。

第 2 章 試料

§2.1 微粒子の製作法

本研究では主として表面の自由な微粒子を得る目的で不活性ガス中蒸発法を採用した。この方法は不活性ガス (He, Ar, N₂ など) 雰囲気中で金属を蒸発させる方法である。第 1 章で触れたようにこの方法は比較的古くから知られ、いくつかの応用が考えられてきた。しかしこの方法による微粒子の性質の詳細が知られるようになったのは、1949 年の上田・紀本による電子線回折の研究 (U-1) に始まり、その後このグループの精力的な研究によってその結晶構造、晶癖、生成機構などが次第に明らかにされてきた (K-5, Y-2)。これらの研究の成果をもとにして考えると、本研究の目的にはこの方法によって作られる微粒子がもっとも適していると考えられ、試料作製にはこの方法を採用することとした。

この方法の利点は次のようなものである。

- (1) 粒径 100 Å 程度の微粒子が数 10 mg 程度まで比較的容易に得られ、また色々な金属に対して適用できる。
- (2) ガス圧と蒸発速度を制御することによって粒径を変化させることができる。
- (3) 微粒子の表面は自由であって、蒸着膜の場合に避けられない下地のような支持物の影響を受けない。

(4) 微粒子は不活性ガス中で生成するため、後述するような工夫をすれば空気にさらすことなく回収でき、酸化物の影響を最小限に抑制できる。

(5) 得られる微粒子は少数の例外を除いては完全性のよい単結晶である。

一方、(3)、(4)の利点の反面として、表面を酸化させない場合には微粒子間の電気的な接触が避けられないという短所を持っている。この電気的接触によって個々の微粒子の中に存在する電子の総数が保存されない可能性あるが、電気的中性の条件から 100 \AA 程度の粒径の微粒子では電子一個の過不足による静電エネルギーの損失は 10^{-1} eV 程度となるので、微粒子間では電子は入れ替わっても個々の微粒子当たりの電子数は保存されると言ってもよいであろう。そして表面層の割合が大きいこと、電子あるいは格子振動の運動量固有値の離散性など、微粒子の特性の大部分をこの微粒子は持っていると考えられる。これらの点に関しては第5章の議論でさらに検討する。

不活性ガス中蒸発法による微粒子の生成機構は未だ明らかではないが、およそ次のように考えられている。高温の蒸発源から飛び出した金属原子は不活性ガスの分子と衝突を繰り返しながら運動量をガス分子に与えてエネルギーが減少していく。同時に衝突によって運動の方向が乱されて金属原子同士が衝突し、不活性ガス雰囲気中

で核生成、結晶成長がおこって微粒子が生成する。この機構からわかるように、この方法によって作られた微粒子では真空蒸着膜あるいはその他の「微粒子」と異なり、適当な捕集法を用いれば下地などの周囲の支持物の影響を避けることができる。

使用した微粒子作製装置 (Fig. 2, Photo 1) は次の各部から成り立っている。

- (a) 蒸発容器： パイレックスガラス容器 (内径 134 mm, 高さ 165 mm)。外部液体窒素液だめ。
- (b) 真空排気系： 油拡散ポンプ (排気速度 700 l/sec)、油回転ポンプ (排気速度 500 l/min)。
- (c) ヘリウムガス導入系： ヘリウムガスポンプ (純度 99.99%)、水銀マンノメーター、油マンノメーター。
- (d) 試料蒸発源： 試料棒 (上下可能)、加熱ヒーター (ルツボをそう入した W-バスケット、または Mo-ポート)、水冷電極、シャッター I、電源用降圧トランス (電流容量 100 A)、スライダック。
- (e) 磁化率測定用試料捕集部： 紙製ブラシ、試料カプセル (内径 5 mm、外径 7 mm パイレックスガラス)。
- (f) 電子顕微鏡観察用試料捕集部： メッシュホルダー、シャッター II。

微粒子作製の手順は次の通りである。まずパイレックスガラス容器中を油拡散ポンプで $\sim 1 \times 10^{-6}$ torr の真空度まで排気してから、試料加熱ヒーターを蒸発時の使用温度程度で空焼きする。そしてガラス容器の外側の液

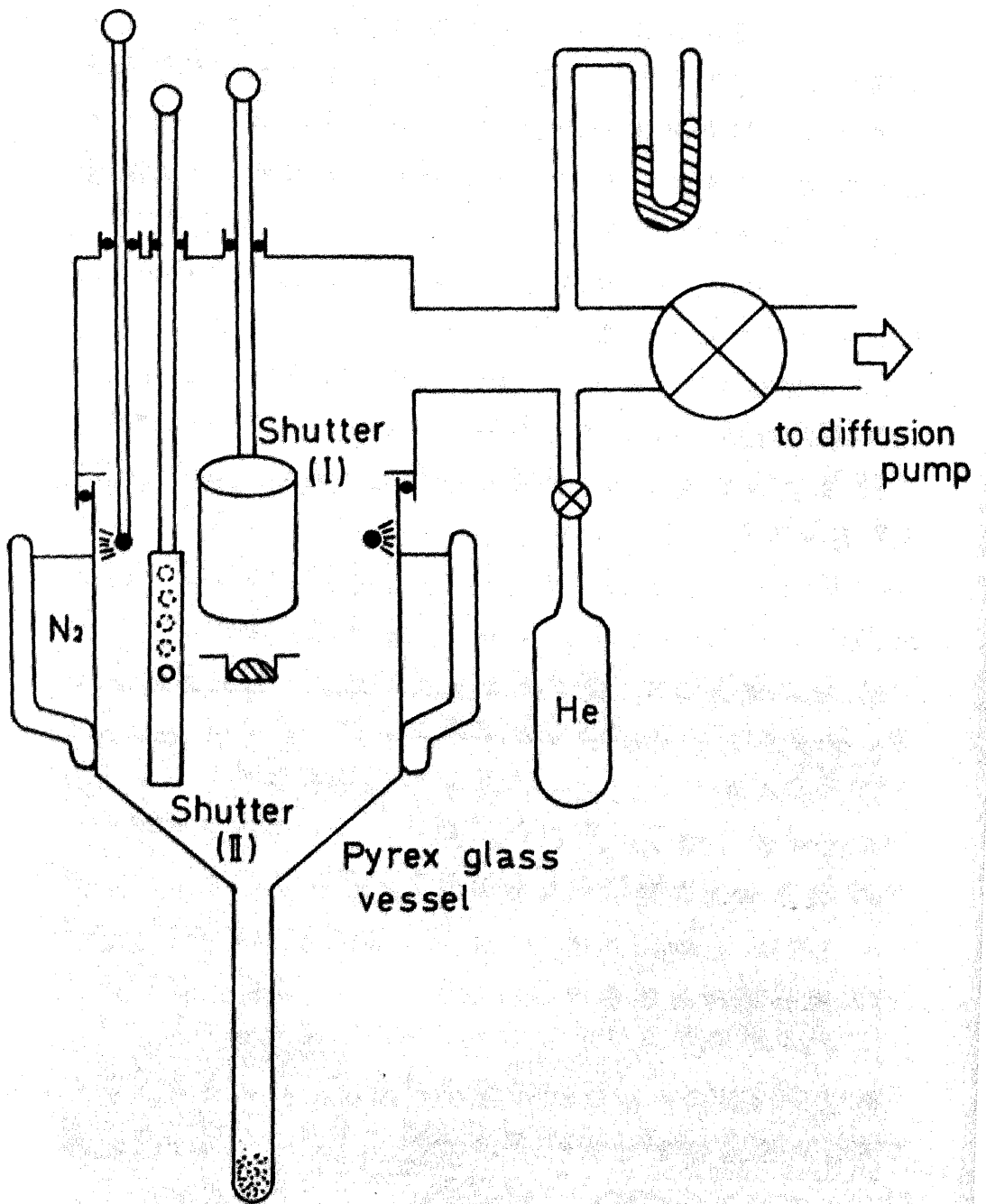


Fig.2 Apparatus for evaporation in helium gas.

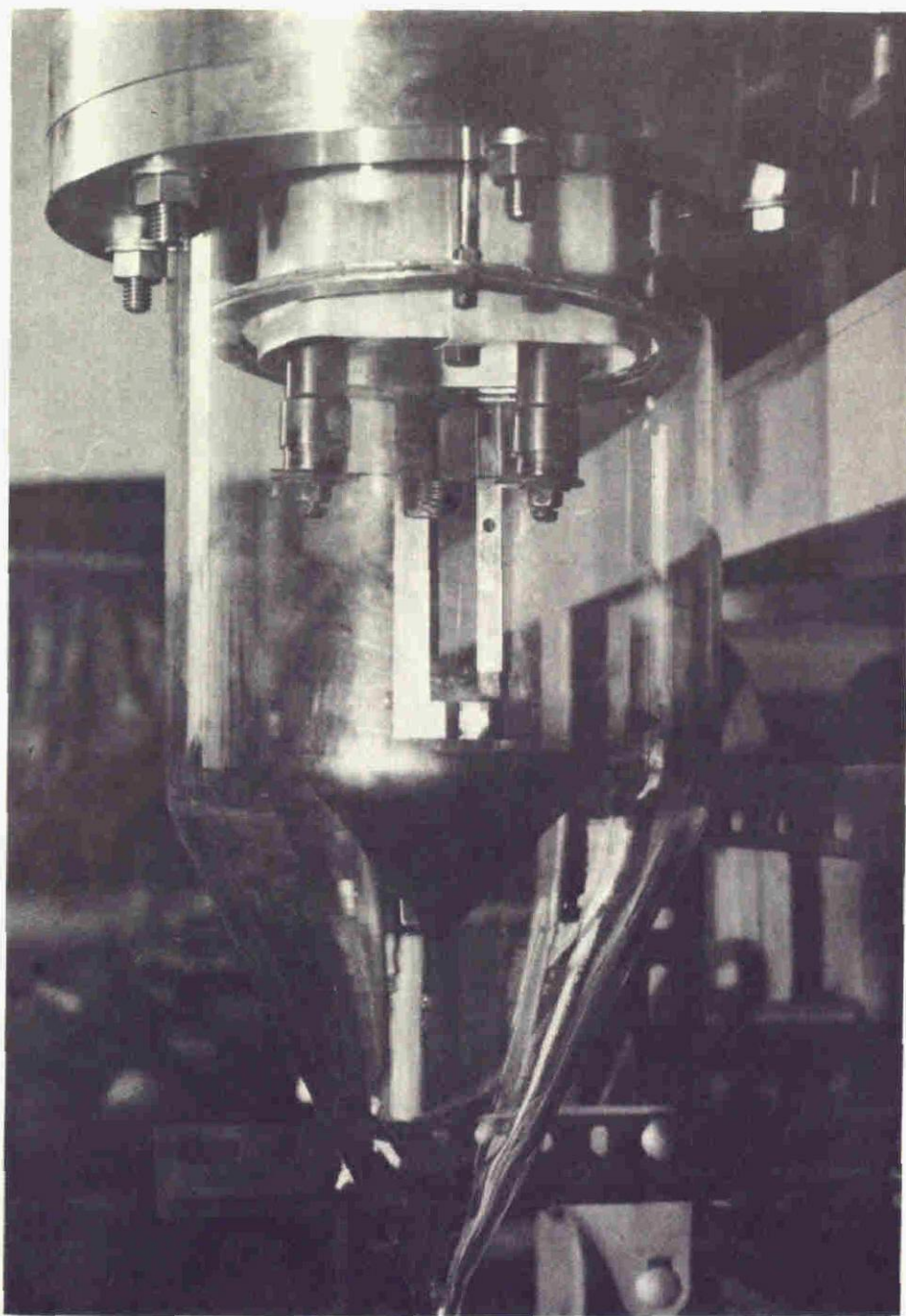


Photo 1 Apparatus for evaporation
in helium gas

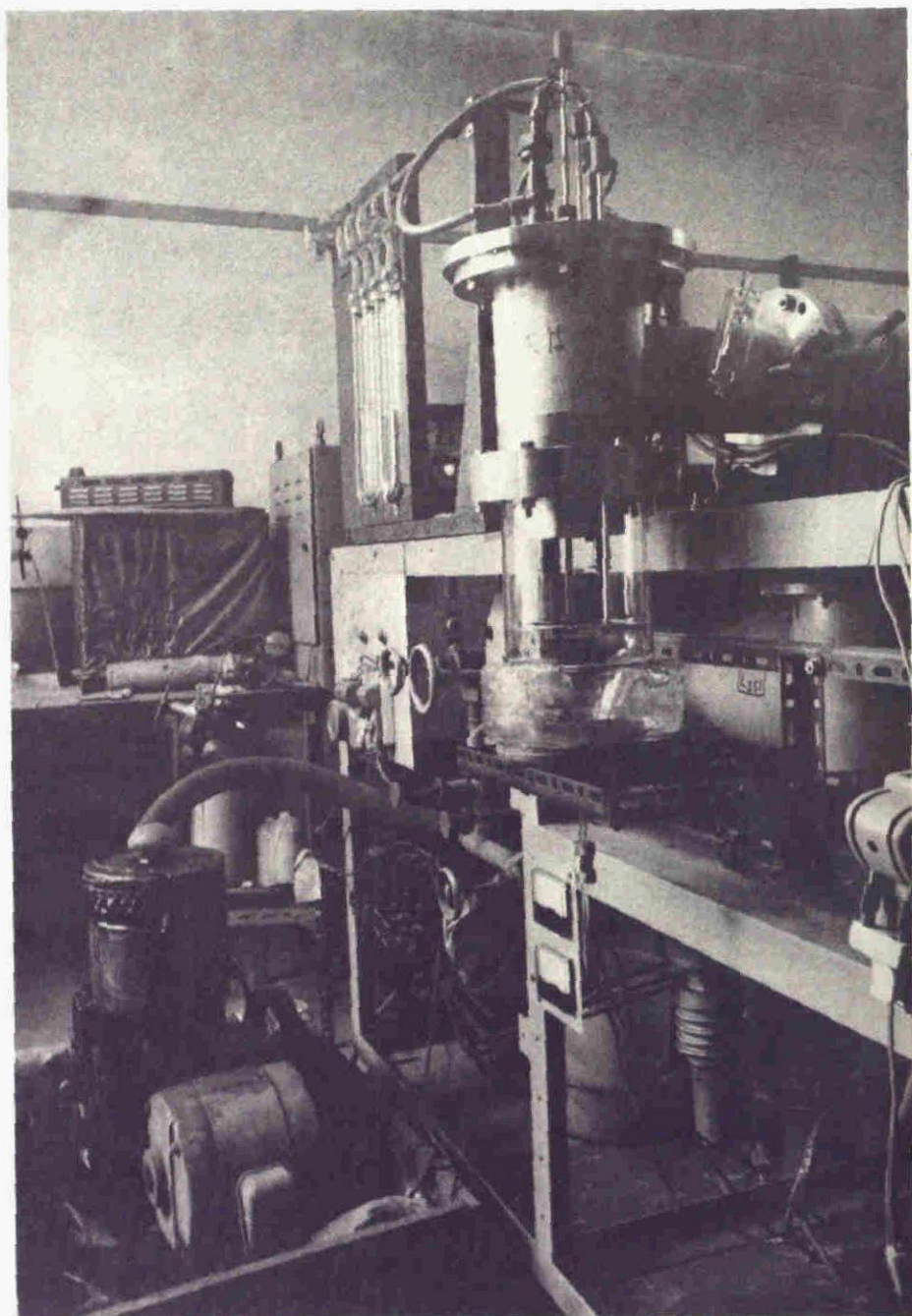


Photo I Apparatus for evaporation
in helium gas

だめに液体窒素を満たして冷却する。これは容器の内壁に付着した微粒子がヒーターからのふく射熱で凝粒するのを防ぐためである。その後容器中に数 torr のヘリウムガスを導入し、上部の試料棒を操作して必要量だけの金属材料をルツボ中に融解させ、一たんシャッター I を閉じる。加熱ヒーターに前もって定めておいた電流を流し、数分待ってルツボの温度がほぼ一定になったところでシャッター I を開く。すると容器の内壁の液体窒素で冷却した部分が黒いすす状の物質でおおわれるのが見られるが、凝粒を防ぐためあまり厚く付着し過ぎないうちにシャッター I を閉じて電流を切る。容器内を拡散ポンプで排気しつつブラシで微粒子をかき落とす。再びヘリウムガスを導入して上の操作を繰り返し、必要な量の微粒子を得る。この操作を数回から 10 回程度行なえば数 10 mg の微粒子が得られる。下部のガラスカプセル中にたい積した微粒子を約 300 torr のヘリウムガスとともに封じ切る。このヘリウムガスは液体ヘリウム温度での熱交換ガスとなる。なお参考のためにヘリウムガスの代りに拡散ポンプ油を熱交換媒体とした試料も作製した。上のような操作を行なうことによって微粒子はその製作過程で大気に触れることなしに捕集される。このようにして得られた微粒子を磁化率測定用の試料とした。これらの試料の外観はふわふわした黒いすす状をしており、その詰め率は数%程度である。

電気抵抗測定用の試料としては、蒸発容器の内壁に Fig. 3 に示した端子板を装着し、その上に微粒子を付着させたものを用いた。この場合微粒子を付着させた状態のまま試料を大気中に取り出すと、微粒子の表面の酸化によって電気抵抗の値がかなり増大し、Al の場合などは導通がなくなってしまう。したがって大気にさらす前に微粒子膜の表面にパラフィンを蒸着させたものを抵抗測定用の試料とした。この処理を施した試料では液体ヘリウム温度で電気抵抗測定を行なうまでの間、抵抗値の時間変化は認められなかった。

シャッター I は粒度をそろえるために設けたものである。蒸発源の温度上昇中あるいは下降中には蒸発速度が一定でなく、このことは粒径分布を広くする原因の一つである。シャッターを用いて定常状態で生成した微粒子だけを捕集することにより、粒径分布をかなり狭くすることができる。この問題に関しては、八谷らの詳しい研究 (Y-2, Y-3) がある。粒径分布の広さに関係するもう一つの重要な因子は加熱源のヒーターに何を用いるかである。本研究の初期には Fig. 4 (a) に示すような W-バスケットを用いたが、蒸発させる熔融金属の付着状況によってヒーターの抵抗値が変化して蒸発速度を一定に保つことができなかった。裸の Mo-ポートについても同じことが言える。したがって得られた微粒子の粒径分布はかなり広いものとなった。この不都合を防ぐため、Fig. 4 (b) に示す W-バスケットにそう入した

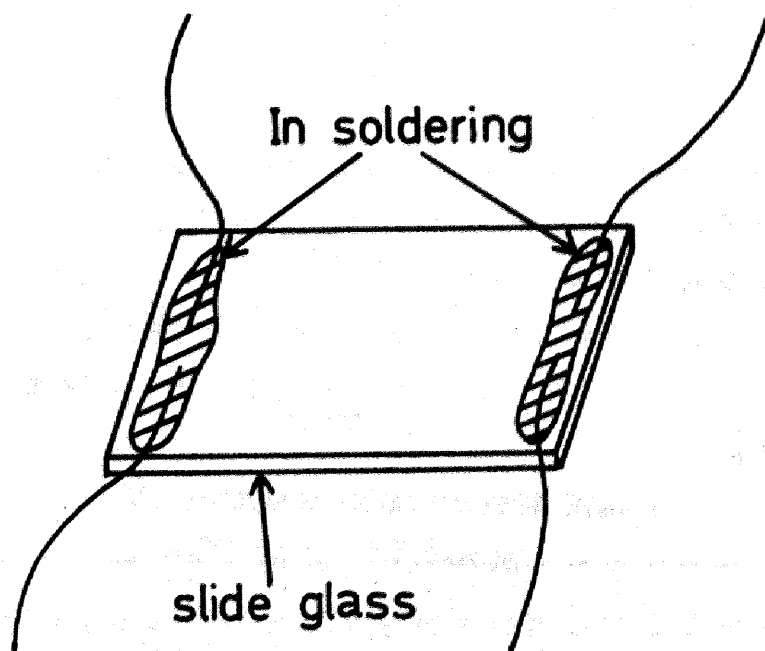
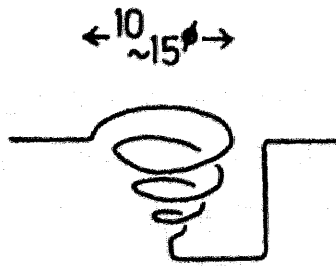


Fig.3 Specimen for electrical resistance measurement.

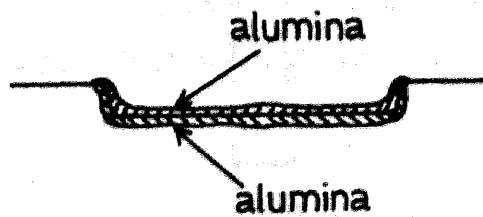
ベリリア・ルツボを蒸発源とすることにした。この改良によって粒径分布が狭くなることは電子顕微鏡観察からも分かったが、反磁性磁化率の温度変化にも反映する。これについては第4章の実験結果の項で述べる。Fig. 4 (b) の両面をアルミナでコートした Mo-ポートはよく射熱が少ないため、低融点金属の場合には生成後の微粒子の凝粒を防ぐためにも有効であったので、In 微粒子作製にこれを使用した。Fig. 4 (c) のベリリア・ルツボは Al, Pb, Sn の蒸発に用いた。Al の場合には Fig. 4 (a) の W-バスケットは蒸発中に侵され、数回の蒸発後断線してしまうことがしばしば経験された。(b), (c) はこの点でも優れており、上に述べた金属に用いた場合アルミナあるいはベリリアが侵される現象は観察されなかった。(c) のベリリアルツボは日本がい子製のものである。[※]

粒径分布に関係するもう一つの要因は、八谷らが報告

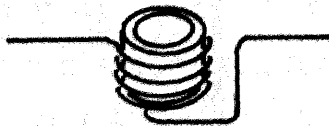
※ ベリリアは毒性を持っていて取りあつかいには注意を要するが (S-6, S-7)、著者らの取り扱い量程度ではあまり問題はなかった。すなわち 1% Na_2BeF_4 によるパッチテスト (S-6) を行なったが、ベリリウムに対する陽性反応は現れなかった。(この検査は著者の他に同様のベリリア・ルツボを用いている同研究室の二名が同時に行なったが、三名とも反応は陰性であった。)



(a) W-basket
0.65 ϕ W-wire



(b) Mo-boat coated with alumina
0.1^{mm} thick, 6^{mm} wide



(c) beryllia crucible inserted in
a W-basket. 0.7^{mm} thick crucible
0.65 ϕ W-wire

Fig.4 Shapes of evaporation sources.

(Y-2, Y-3) している微粒子の捕集位置の違いである。彼らによれば比較的ガス圧の高い条件（圧力数 torr ～ 数 10 torr 以上）のもとでは、ガスの対流の効果が重要となって、inner zone, inner front, outer zone, outer front と名付けられた特徴的な領域が生じ、その各部分で捕集された微粒子の粒径、晶癖には大きな差が見られる。しかし本研究の製作条件は比較的低压（おもに 3 torr 以下）であって、しかも周囲のバイレックスガラス容器全体を液体窒素で冷却したためか、そのような特徴的な領域ができていないことは観察されなかった。

微粒子の出発材料としてはいずれもアサヒメタル製の純度 99.999 % の Al, In, Sn, Pb 材料を用いた。

§2.1 微粒子の粒径の決定

粒径の決定には電子顕微鏡を用いた直接観察による方法、あるいは X 線の回折線の幅による方法が考えられる。電子顕微鏡による方法は、微粒子の形態や分布状況が分かり、粒径分布の広がりについても知ることができるといふ利点があるので、本研究ではこの方法を採用した。ただし X 線による方法に比較するとこの方法は数える粒子の数が全体の粒子の数に比べて圧倒的に少なく、統計的な信頼性では劣っていると考えられる。

電子顕微鏡で観察する微粒子の状態が物性測定用の試料の状態をなるべくよく反映するように、以下に述べる

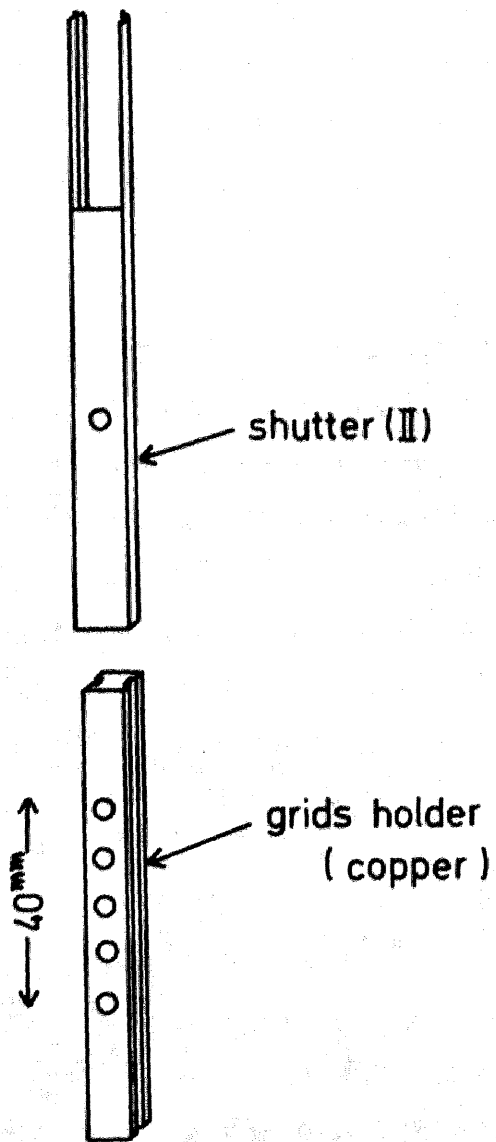


Fig.5 Grids holder.

操作によって電子顕微鏡観察用の試料を得た。Fig. 5 に示したホルダーに電子顕微鏡観察用のグリッドを 5 枚取り付け、ホルダーを Fig. 2 に示した位置で蒸発容器の内壁にスプリングで押し付けて取り付ける。シャッター II を外部から操作して、適当な時期に各グリッドに微粒子を付着させる。このような操作をすることによって物性試料の捕集位置と等価な場所で電子顕微鏡観察用の試料を得た。

得られた微粒子の電子顕微鏡写真と粒径分布の例を Fig. 6 ~ Fig. 9 に示す。Fig. 6 に In 微粒子を、Fig. 7 に Al 微粒子を、Fig. 8 に Pb 微粒子を、Fig. 9 に Sn 微粒子を示した。Sn 微粒子は粒径のそろった試料が得られなかったので、電子顕微鏡写真のみを示した。Fig. 5 に示したホルダーの構造から、グリッドの取り付け位置は上端と下端で 4 cm の違いがあるが、この高さで各グリッド上の微粒子の粒径分布との間には特別な相関は見られず、いずれのグリッドもほぼ同じ粒径分布を示した。

粒径分布のヒストグラムは次のようにして得られた。10 万倍または 5 万倍に引き伸ばした電子顕微鏡写真に写っている微粒子の径を数百個についてノギスで測定して、引き伸ばし倍率で割り粒径を求めた。この際個々の微粒子の他に大きなクラスターも観察されたが、これは測定から除外した。その理由は、このようなクラスターについて電子顕微鏡写真のコントラストを注意深く観察す

In f.p.

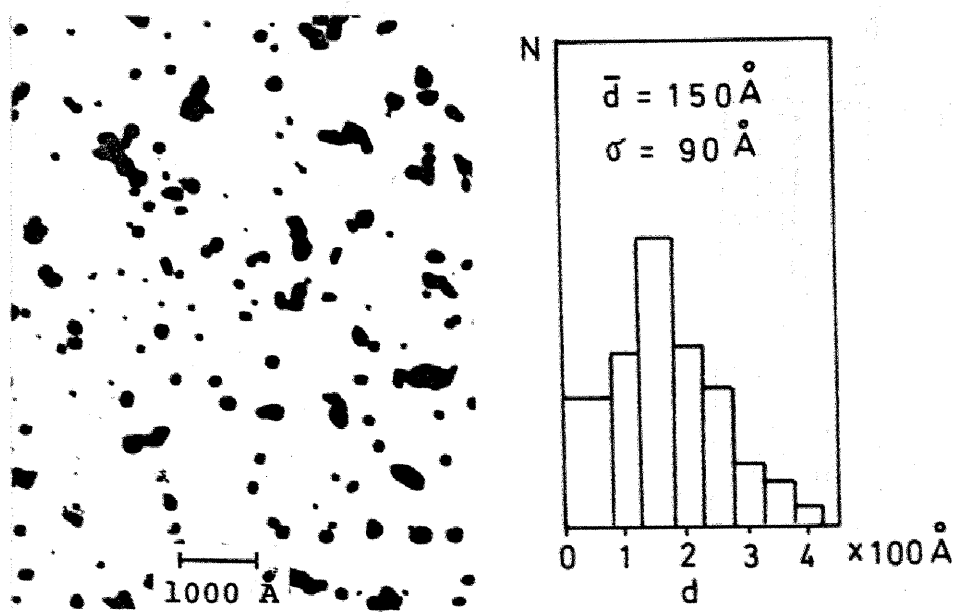


Fig.6 Example of the electronmicrograph and hystgram of In fine particles.

Al f.p.

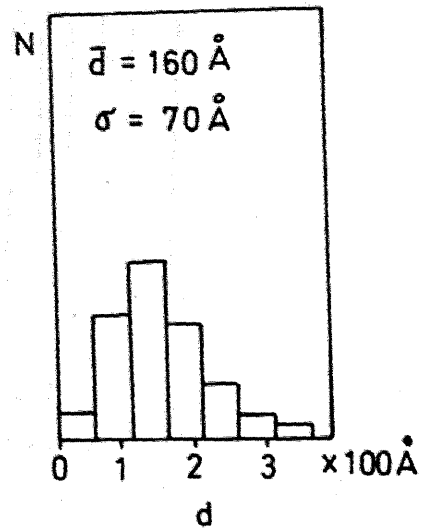
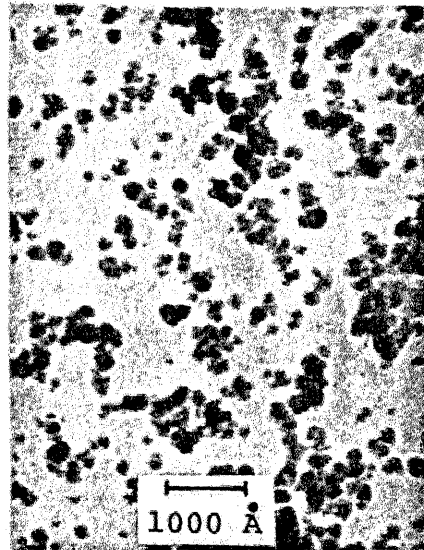


Fig.7 Example of the electronmicrograph and hystgram of Al fine particles.

Pb f.p.

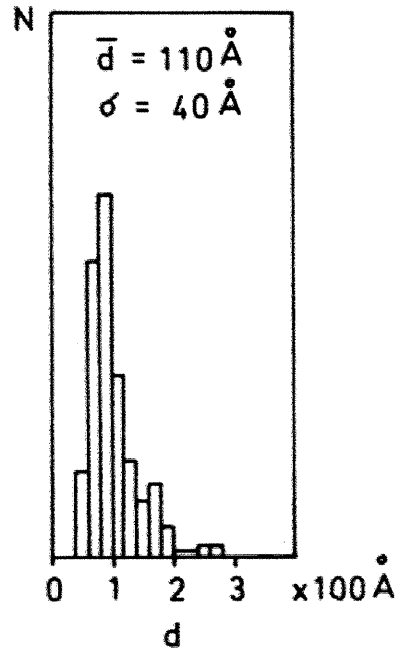
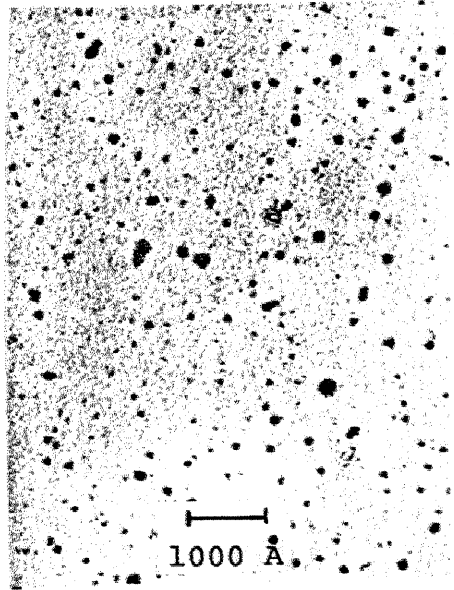


Fig.8 Example of the electronmicrograph and hystgram of Pb fine particles.

Sn f.p.

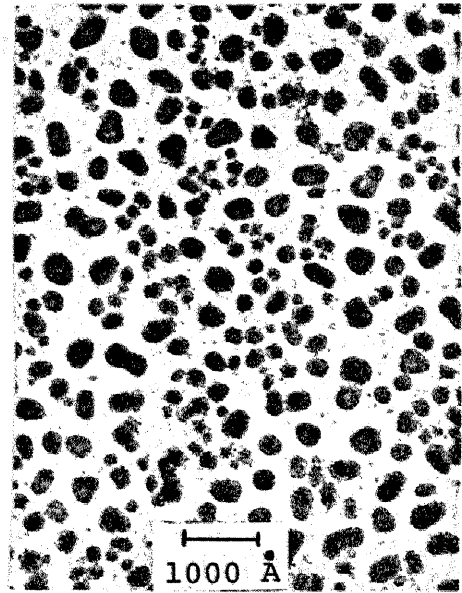


Fig.9 Example of the electronmicrograph of Sn fine particles.

ると、これらは個々の微粒子が重なり合って大きなクラスターに見えることが分かったからである。これらのクラスターを塗いて分離して粒径を測定しようとするのはかえって誤差を大きくすると考えた。得られた平均粒径 \bar{d} と分散 σ を Table 1 (Al), Table 2 (In), Table 3 (Pb) に示す。

不活性ガス中蒸発法によって得られた In, Al, Pb, Sn 微粒子の結晶構造はそれぞれ bulk と同じ fcc, fcc, fcc, tetragonal (白色すず) であることが報告されている (K-4)。本研究でも電子線回折と X 線回折で調べたが、bulk と同じ構造であることが確認された。作製した、粒径 $100 \text{ \AA} \sim 300 \text{ \AA}$ 程度の微粒子では、その外形はすべて球形であった。

\bar{d} (Å)	σ (Å)	T_c (K)	T_c / T_c^b
90	20	1.81	1.56
100	40	1.69	1.46
* 100	40	1.67	1.44
110	30	1.56	1.34
* 160	70	1.3	1.1

Table 1 Al (* specimen in oil)

\bar{d} (Å)	σ (Å)	T_c (K)	T_c / T_c^b
100	60	3.84	1.13
150	90	3.74	1.10
200	100	3.62	1.06
200	90	3.60	1.06

Table 2 In

\bar{d} (Å)	σ (Å)	T_c (K)	T_c / T_c^b
50	30	7.19	1.00
110	40	7.19	1.00
300	80	7.19	1.00
400	160	7.19	1.00

Table 3 Pb

第3章 測定法

超伝導遷移温度 T_c は電気抵抗、反磁性磁化率、あるいは比熱などの温度変化を測定することによって決定できる。試料全体を平均して熱力学的にもっとも正確に決定できる方法は、 T_c での比熱のとびを測定することである。しかし、精度よく比熱を測定するためには温度計およびヒーターとの熱接触を良くすることが必要であるが、このことと微粒子に対する外界の影響を最小限に抑えようとするとは矛盾し、この方法を採用することはできない。反磁性磁化率 χ はこのような不都合なしに測定でき、試料の平均的な性質を反映すると考えられるので、本研究では χ の温度変化から T_c を決定した。また Fig. 3に示した微粒子試料について電気抵抗 R を測定して χ の測定結果と比較した。

§3.1 磁化率の測定

bulk の超伝導体は T_c 以下で完全反磁性を示す。この反磁性の本質は超伝導電流（クーパー対の流れ）が超伝導体の表面を流れて磁場をシールドすることにある。そして超伝導シールド電流の流れる領域は超伝導体の表面層の数 100 \AA の厚さ程度であって、表面からの深さに対して電流密度は指数関数的に減少しながら磁場を有効に

スクリーンしてしまう。したがって磁場もこの厚さ程度しか侵入することができず、内部では急激に減衰する（超伝導電流と磁場は下の(3-1)式で関係づけられている。）。したがって bulk の試料の場合はこの厚さは全体の体積に比べて無視することができ、臨界磁場以下では $M = -H/4\pi$ すなわち $\chi = -1/4\pi$ が成り立って完全反磁性を示すといつてよい。

試料内部での磁場 \vec{h} および超伝導電流 \vec{j}_s をあらわす方程式は Maxwell 方程式と、第一種超伝導体の場合は Pippard 方程式、第二種超伝導体の場合は London 方程式で与えられる。

$$\text{Maxwell 方程式} \quad \text{curl } \vec{h} = \frac{4\pi \vec{j}}{c}, \quad (3-1)$$

$$\text{div } \vec{h} = 0, \quad (3-2)$$

$$\text{Pippard 方程式} \quad \vec{j}_s(\vec{r}) = -\frac{3n_s e^2}{4\pi mc \xi_0} \int \frac{(\vec{A}(\vec{r}') \cdot \vec{R}) \vec{R}}{R^4} e^{-R/\xi_0} d\vec{r}'$$

$$\text{London 方程式} \quad \vec{R} = \vec{r} - \vec{r}' \quad (3-3)$$

$$\vec{h} + \lambda_L^2 \text{curl curl } \vec{h} = 0 \quad (3-4)$$

ここで \vec{A} はベクトルポテンシャル、 n_s は超伝導電子の密度、 ξ_0 は相関の長さ（コヒーレンスの長さ）、 λ_L は London の磁場侵入の深さ（penetration depth）であ

って、

$$\lambda_L = \left(\frac{mc^2}{4\pi n_s e^2} \right)^{1/2} \quad (3-5)$$

で与えられる。その他の記号は通常の意味をあらわす。

第二種超伝導体の場合は磁場の侵入の深さは λ_L であるが、(3-5) 式の分母に超伝導電子の密度 n_s がある。 n_s は T_c で 0 であって絶対零度で全電子数になるような温度依存性を持つため、 λ_L も温度依存性を持つ。第一種超伝導体でも磁場の侵入の深さ λ は近似的に $\lambda = (\lambda_L^2 \xi_0)^{1/3}$ で与えられるので、これも温度依存性を持つ。すなわち T_c では λ_L (あるいは λ) は無限大であり、 T_c 以下で急速に小さくなって絶対零度で数 100 \AA となる。したがって粒径 100 \AA 程度の微粒子の場合は bulk の試料では無視できた T_c 以下での λ の温度依存性を考慮して T_c を決定しなければならない。すなわち Fig. 10 に示すように、bulk の場合その T_c は λ の階段的な変化点であるが、微粒子の場合その T_c は λ のなだらかな立ち上がり点として決定しなければならない。またその磁化率の変化量も磁場侵入の影響のため小さくなり、粒径 100 \AA 程度の微粒子の場合 bulk の場合の $1/1000$ 程度となる。本研究で扱う互に弱く接触した微粒子の場合事情はさらに複雑であるが、この点に関しては第 4 章でさらに考察する。

磁化率の変化は試料をそう入したコイルの相互インダクタンスの変化によって検出した。Fig. 11 に示す二重

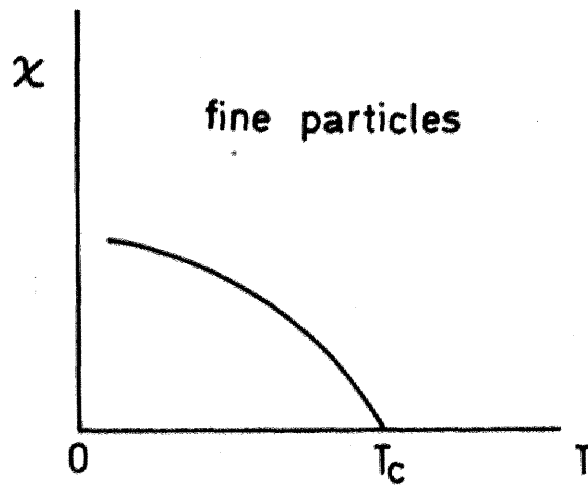
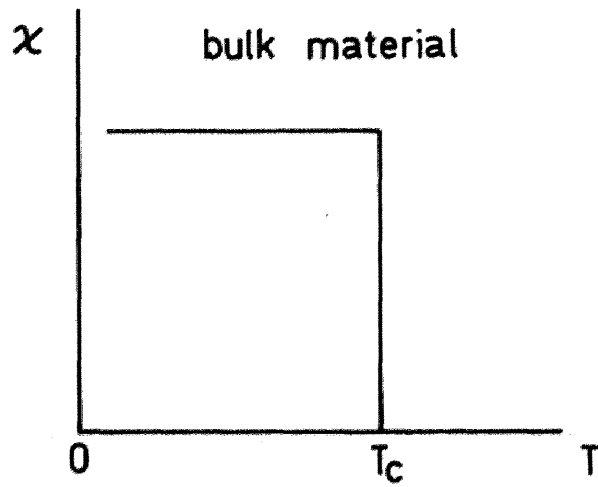


Fig.10 Illustration of the temperature dependence of the diamagnetic susceptibility of bulk material and fine particles.

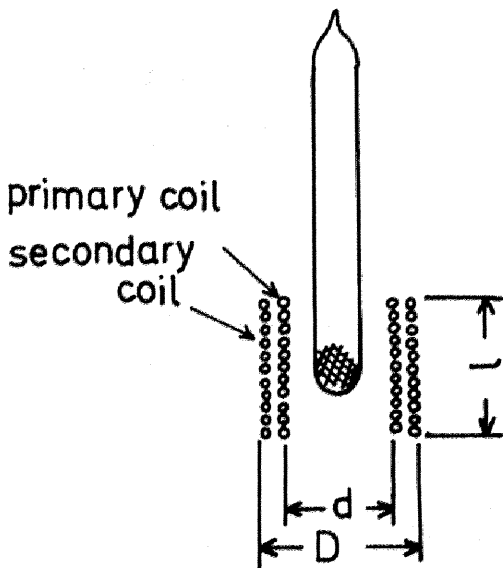
コイル中に、ガラスカプセル中に封入された微粒子試料をさし込み、その相互インダクタンスの変化 ΔM を測定する。 ΔM は a. c. Hartshorn bridge (W-4, D-1) によって測定した。回路図を Fig. 12 に示す。 ΔM と磁化率の実数成分 $\Delta \chi'$ の関係式、および phase shift potentiometer の抵抗値と磁化率の虚数成分の変化 $\Delta \chi''$ の関係式は次式で与えられる。

$$\Delta M = \mu_0 n_1 n_2 S_s l_s \Delta \chi'$$

$$\Delta R_{\text{eff}} = \mu_0 n_1 n_2 S_s l_s \omega \Delta \chi''$$

$$R_{\text{eff}} = \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2 + r_3} \quad (3-6)$$

ここで μ_0 は真空の透磁率、 n_1 は一次コイルの単位長さ当りのまき数 (turns/m)、 n_2 は二次コイルの単位長さ当りのまき数、 S_s は試料の断面積、 l_s は試料の長さ、 ω は交流の角振動数である。使用したコイルの定数は Fig. 11 に示すが、 $n_1 = 72700$ turns/m、 $n_2 = 62300$ turns/m である。測定コイルの相互インダクタンスが 20 mH 程度と大きいため、Fig. 11 に示した定数の補償コイルを液体ヘリウムの中に置いて誘導電圧の大部分を打ち消すようにした。測定周波数は 20 Hz、試料にかかっている交流磁場は通常の測定条件では 0.7 Oe 比較のために 0.4 Oe での測定も行なった。可変相互イ



sample coil

$l = 22 \text{ mm}$

$d = 16 \phi$

$D = 22.7 \phi$

primary coil

14 layers, 1600 turns

$n_1 = 72700 \text{ turns/m}$

secondary coil

14 layers 1370 turns

$n_2 = 62300 \text{ turns/m}$

compensating coil

$l = 22 \text{ mm}$

$d = 16 \phi$

$D = 22.7 \phi$

primary coil

14 layers 1515 turns

$n_1 = 68900 \text{ turns/m}$

secondary coil

14 layers, 1370 turns

$n_2 = 62300 \text{ turns/m}$

Fig.11 Coils for susceptibility measurement.

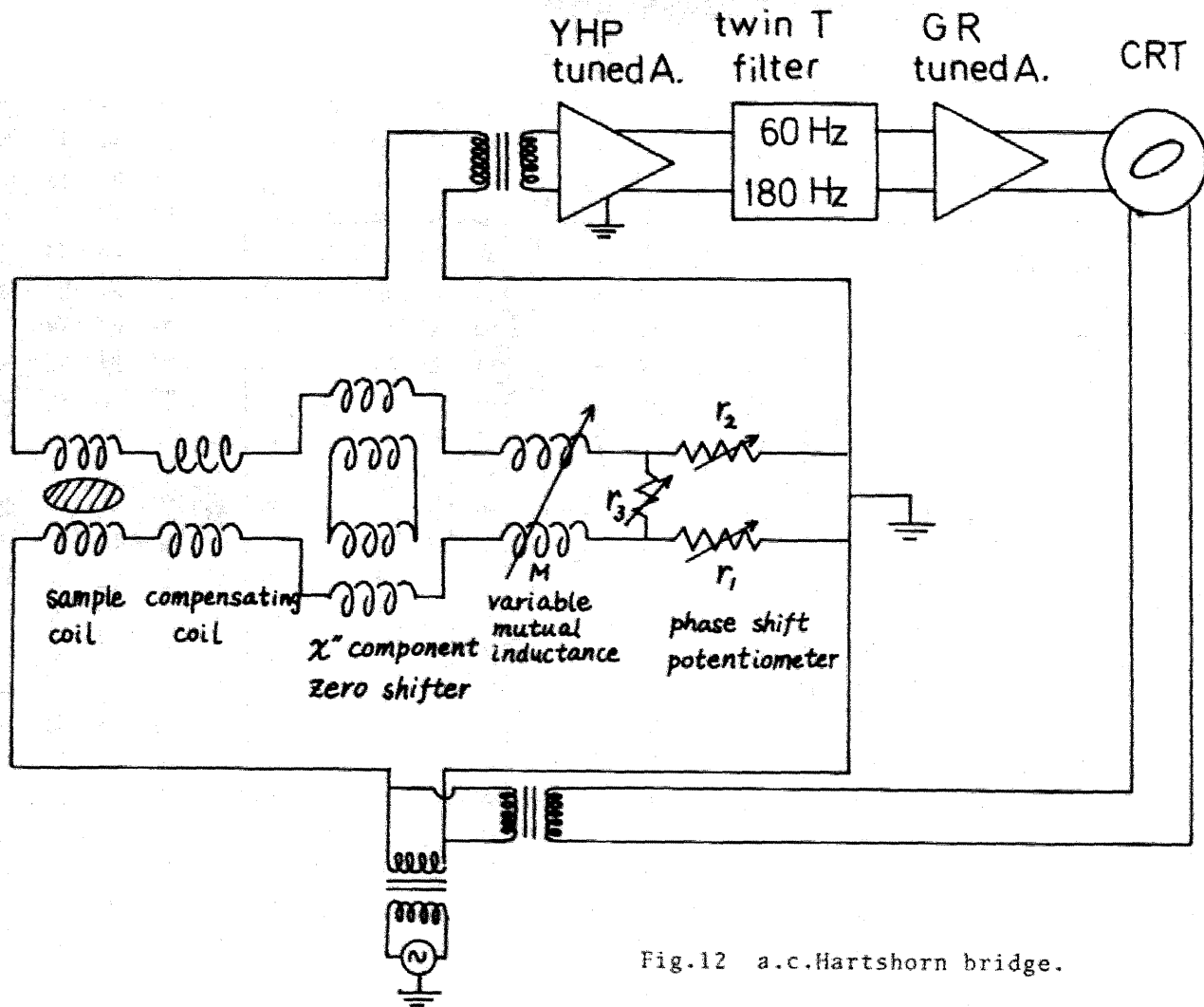


Fig.12 a.c.Hartshorn bridge.

ンダクタンスは Cambridge Instrument 社の標準相互誘導器を用いた。音声周波数発振器は横河ヒューレットパッカード社の 0V-21A 型発振器を用いた。零電圧検出器には横河ヒューレットパッカード社の 4403 A 型同調増幅器と General Radio 社の 1240 A 型同調増幅器を直列にして利得を高めた。商用周波数による雑音を減少させるために二つの同調増幅器の間に 60 Hz と 180 Hz を除去するための並列 T 型ファイターをそう入した。さらに実効的に S/N 比を上げるために Fig. 12 に示すようにオシロスコープ上でリサージュ図形を画かせて零電圧検出を行なった。これらの組み合わせによって S/N 比の高い高感度測定ができ、相互インダクタンスの分解能として周波数 20 Hz で $10^{-1} \mu\text{H}$ 程度が得られた。ただし同調増幅器を二つ直列にしたため Q が高くなって S/N 比が上がる反面、応答速度が遅くなることはやむを得ない。しかし、液体ヘリウムを減圧して得られる温度 1.4 K 以上では各測定点で十分時間をかけて測定できるので問題はなかった。後に述べるように断熱消磁温度での測定では温度上昇率がかなり大きいため、この応答速度の遅さは測定誤差の原因となりうる。

後に述べるように、断熱消磁の際温度は常磁性塩の磁化率の温度変化から決定する。その磁化率を測定するためにコイルの自己インダクタンス測定を行なうので、その回路についてもここで説明しておく。用いた回路は Maxwell bridge (D-1) で、Fig. 13に回路図を示す。

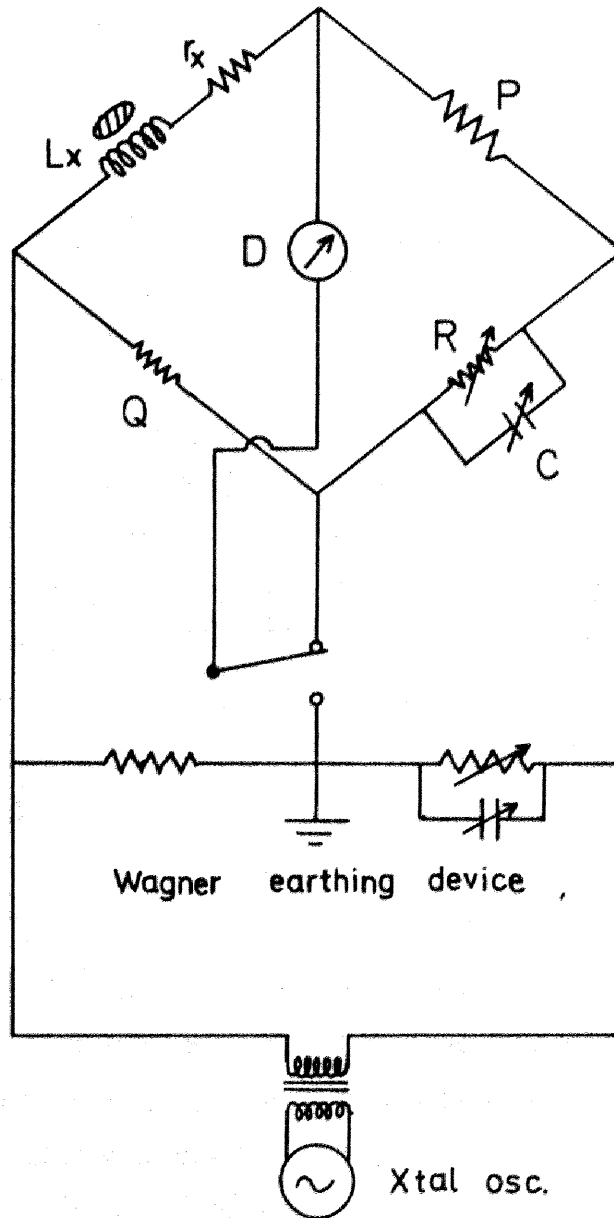


Fig.13 Maxwell bridge.

自己インダクタンス L_x および抵抗分 r_x は次式で与えられる。

$$L_x = PQC,$$

$$r_x = \frac{PQ}{C} \quad (3-7)$$

ここで P, Q, R は図に示した各辺の抵抗値、 C はコンデンサの容量値である。可変コンデンサ C は安藤電気製の DSC-1 型デイケード・キャパシタンス、固定抵抗 P, Q には金属被膜抵抗、可変抵抗 R には横河電気製の昭和 20 年の型のデイケード抵抗とヘリポットを用い、零電圧検出には横河ヒューレットパッカード社の AV-13 型同調増幅器を用いた。

§3.2 電気抵抗の測定

Fig. 3 に示した試料の電気抵抗を通常の実験法によって測定した。回路のブロックダイアグラムを Fig. 14 に示す。電流回路に入れた直列抵抗は十分大きな値にして実質的に定電流回路とし、試料の両端の電圧降下が電気抵抗に比例すると見なし得るようにした。試料の両端に生じる電圧降下を直流増幅器で増幅してレコーダーの Y 軸に入れ、X 軸にはカーボン抵抗温度計の電圧を入れて抵抗-温度曲線を直接レコーダーに画かせた。

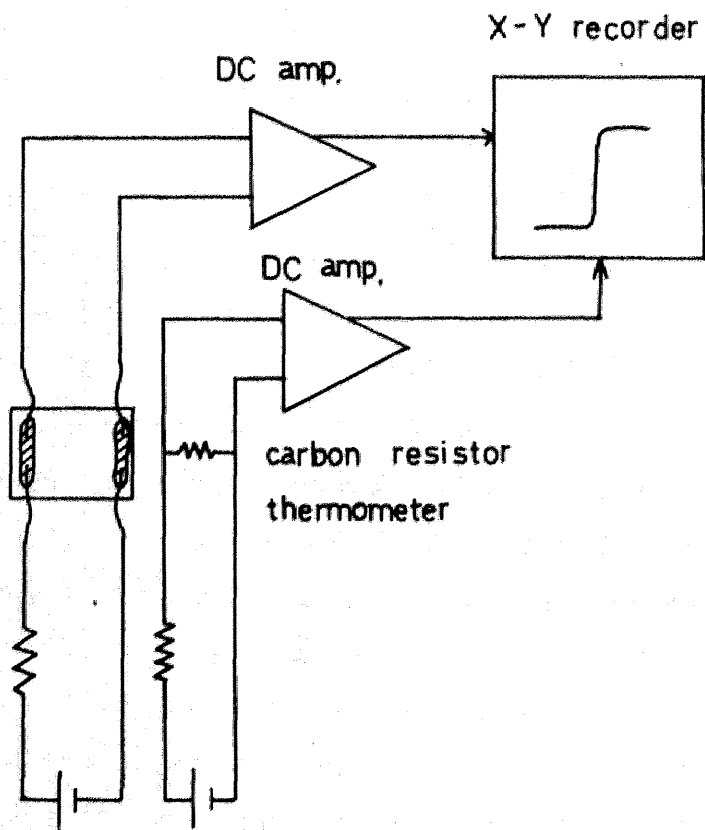
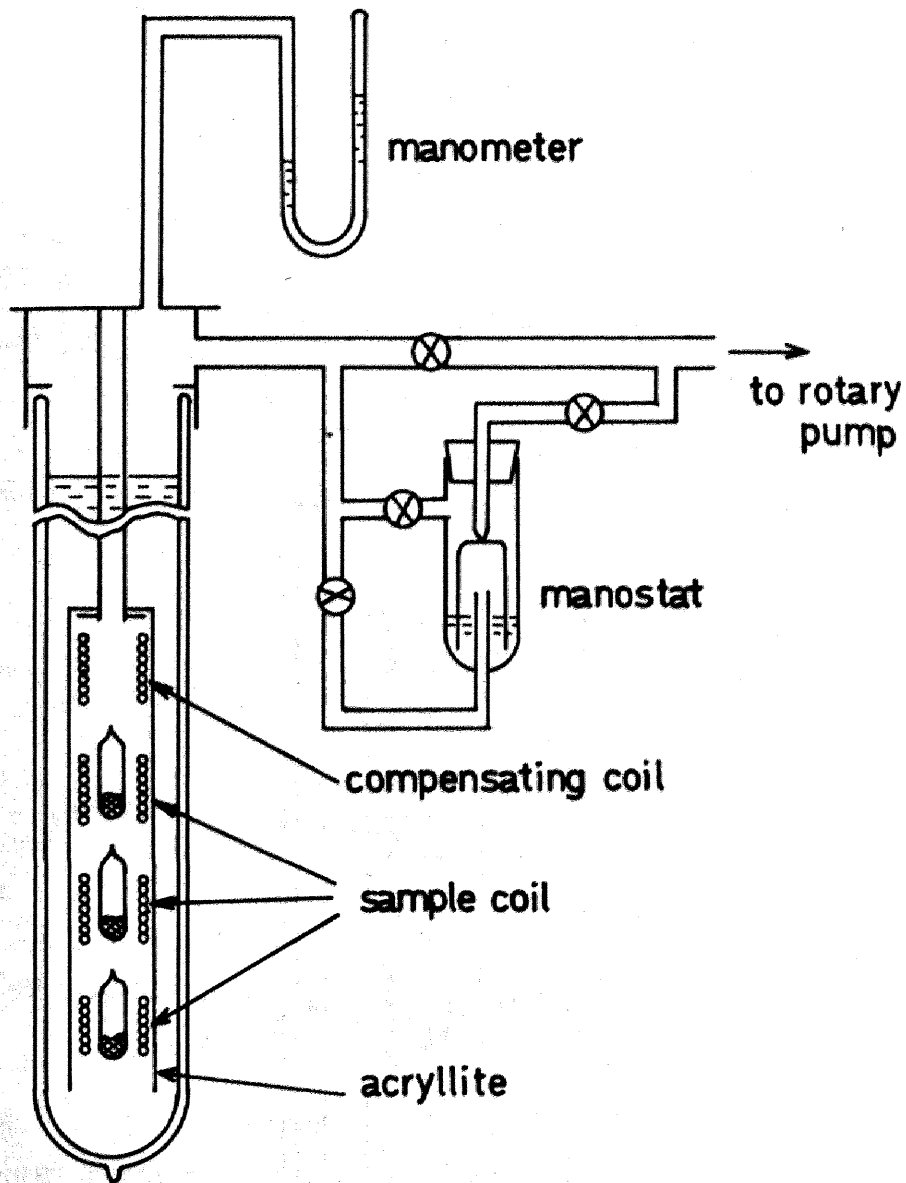


Fig.14 Block diagram of electrical resistance measurement circuit.

§3.3 クライオスタット、温度の決定

測定温度範囲が 1.45 K から 4.2 K では Fig. 15 に示すじゃぶづけのクライオスタットを用いた。4.2 K 以下の温度は液体ヘリウム (He^4) を油回転ポンプ (排気速度 500 l/min) で減圧することによって得られ、最低到達温度はおよそ 1.45 K である。各測定点で温度を一定に保つには、図に示した水銀中にガラスの浮きを浮かべた型のマノスタット (W-4) を用いてヘリウムの蒸気圧を一定に保った。温度の決定は、水銀マンオメーターを用いてヘリウムの蒸気圧を測定し、1958 年のヘリウム温度目盛に基づいて行なった。温度の誤差は数 mK 以内である。各測定点での磁化率の測定は温度が十分安定し、試料とヘリウム浴との間の熱平衡が十分達せられて磁化率の時間変化が無くなった時点で行なった。

Pb および Sn 微粒子については 4.2 K 以上の温度での測定が必要となるが、この場合には Fig. 16 に示す断熱容器を持ったクライオスタットを用いた。試料、カーボン抵抗およびヒーターは 0.08 mm 径のポリエステル被覆銅線を 1000 本程度束ねた heat link の中にセットする。カーボン抵抗 (Allen-Bradley 社 1/4 W 220 Ω) を抵抗温度計として用いている。熱接触を良くするために試料などの表面にはシリコーン・グリースを塗って heat link の中に埋め込み、周りを被覆銅線で固く縛っておく。heat link をアクリル製のホルダーに入れてナイロン糸で縛って支え、真ちゅう製の断熱容器の中に入



(for simplicity liq N₂ Dewar vessel is omitted)

Fig.15 Cryostat for the temperature region 1.45K - 4.2K.

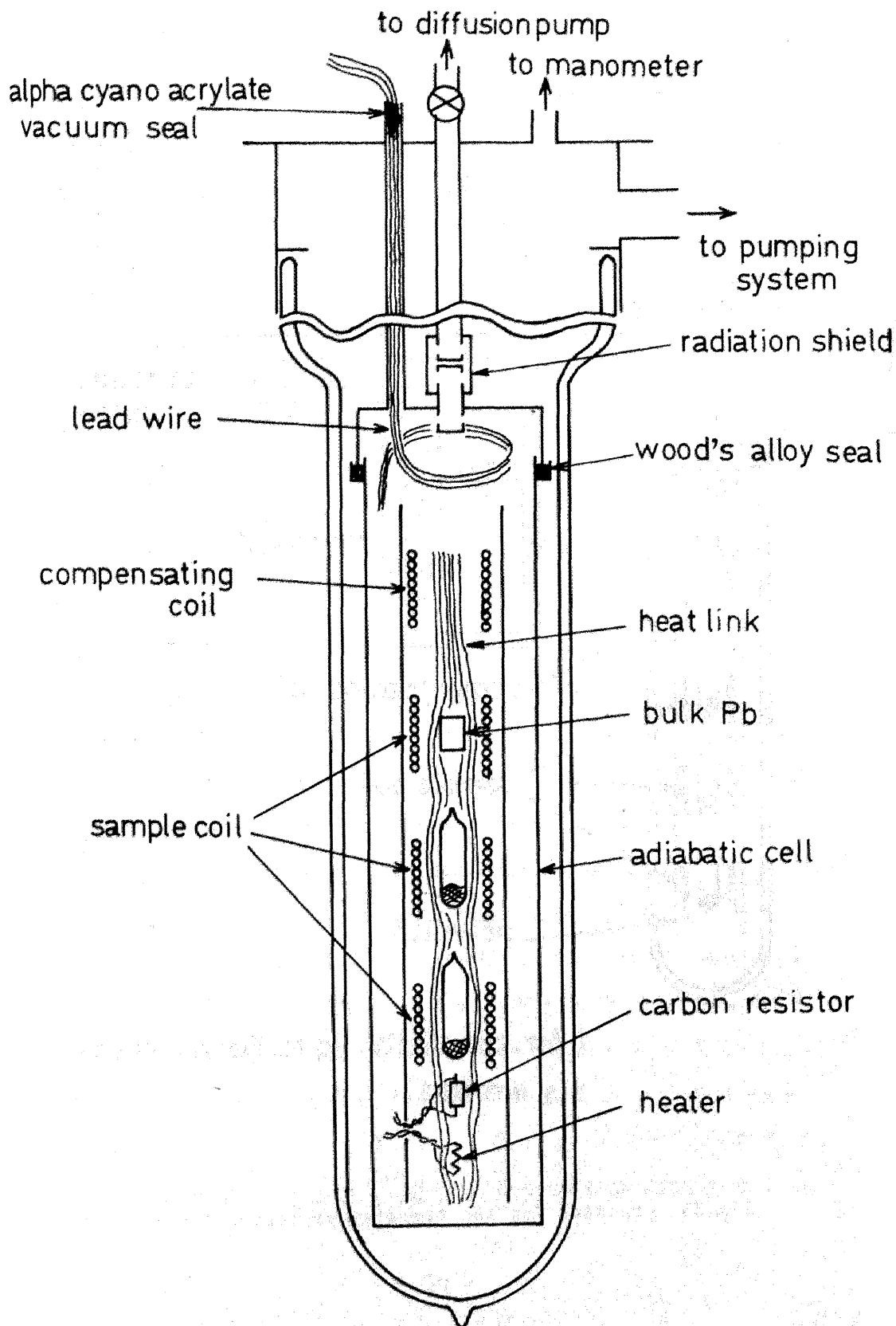


Fig.16 Cryostat for the temperature region above 4.2K.

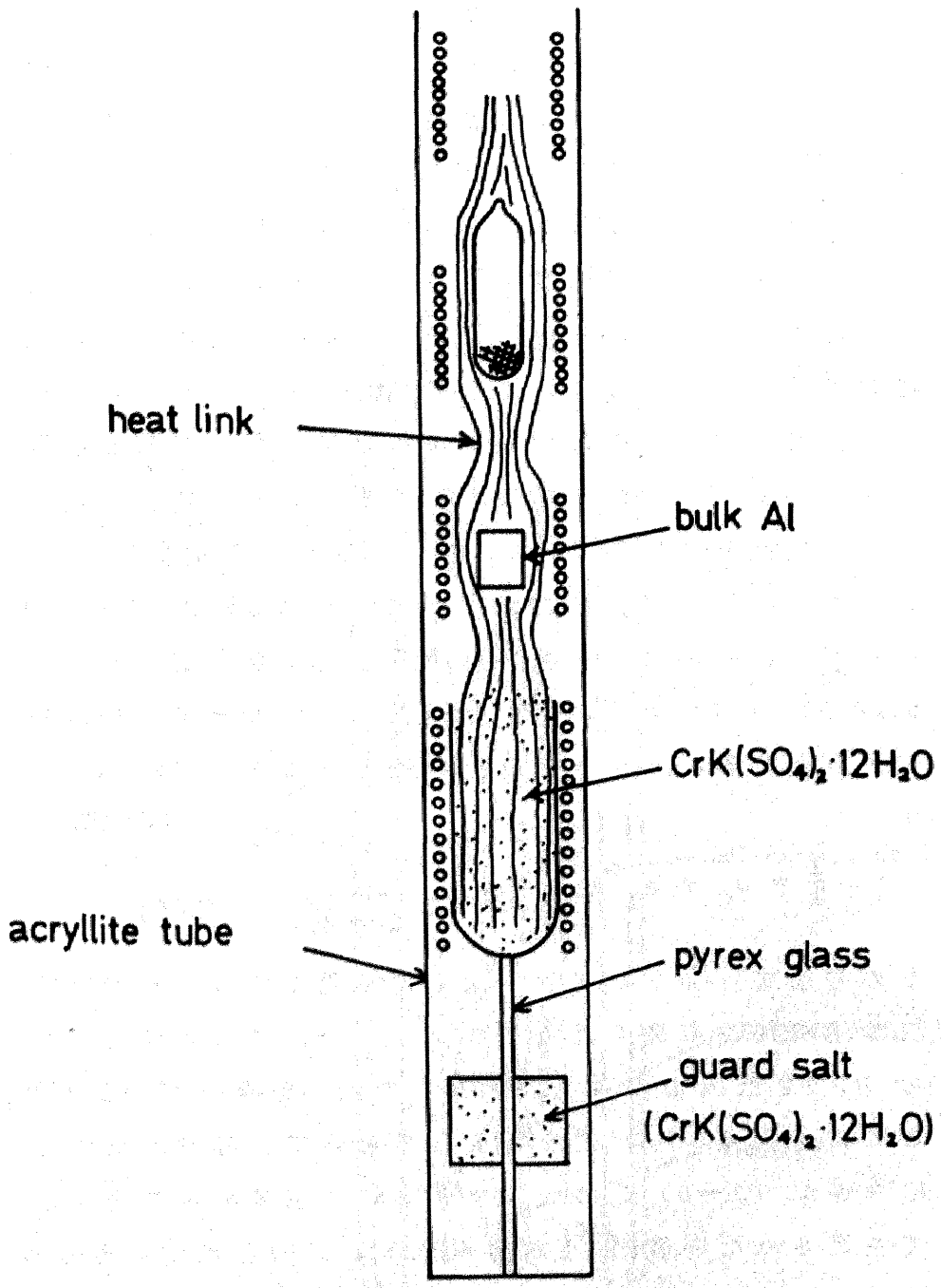
れる。断熱容器とクライオスタット本体とを Wood's alloy でロー付けして気密を保つ。

測定操作は次の通りである。初めに断熱容器の中にヘリウムガスを液体ヘリウム温度になった時の圧力で $10^{-3} \sim 10^{-2}$ torr 程度熱交換ガスとして封入しておき、heat link とヘリウム浴の間の熱平衡を保っておく。ヘリウム浴を減圧して温度を下げ、ヘリウム蒸気圧を測定して温度を決定し、同時にカーボン抵抗の抵抗値を電位差計で測定する。この測定を数点行なってカーボン抵抗の較正点とする。ここで油拡散ポンプを用いて断熱容器の中を 10^{-5} torr まで排気して断熱状態にする。ヒーターに電流を流して heat link の温度をゆっくり上昇させつつ、微粒子試料および標準試料の bulk Pb の磁化率を測定し、同時にカーボン抵抗の抵抗値を測定する。bulk Pb の $T_c = 7.19$ K を高温側でのカーボン抵抗の較正点とする。カーボン抵抗の較正式は次式 (W-4) を用いた。

$$\frac{1}{T} = a_0 + a_1 \log R + a_2 \frac{1}{\log R} \quad (3-8)$$

この較正式は少ない項数で比較的高温までのカーボン抵抗の温度特性を良く近似する。(3-8)式に各較正点での R, T を代入して a_0, a_1, a_2 を最小自乗法で決定した。このように (3-8) 式を較正しておいて、各測定点での R を逆に (3-8) 式に代入すれば較正温度から内そうして決定された温度 T^* が得られる。各較正点でのヘリウ

Fig.17 Adiabatic demagnetization cryostat.



ム蒸気圧から得られる真の温度 T と T^{\ast} との差が温度決定の誤差の目安を与えるが、誤差 $|T - T^{\ast}|$ の最大は 50 mK 程度であった。 T^{\ast} に対して試料の磁化率をプロットすれば磁化率-温度曲線が得られる。

断熱容器の内部にリード線を導入するには通常ハーメチックシールが用いられるが、時によりヘリウムの superleak などによる真空漏れの原因となる。このクライオスタットではハーメチックシールを用いず、Fig. 16 に示すように室温の部分で真空止めしたパイプの中にリード線を通した。このようにすると室温の部分からの熱の漏れが問題となるが、これを防ぐためリード線を真空容器の内部で数回まいてリング状にしてシリコングリースを塗り、押さえ板で内壁にねじ止めして thermal anchor とした。この押さえ板は有効で、次に述べる断熱消磁の際にもこの方法を用いたが、その場合の温度上昇から見るとこの thermal anchor はほとんど完全であって、thermal anchor の温度はヘリウム浴の温度より 0.1 ~ 0.2 K 高い程度であった。

Al 微粒子のうち粒径の大きい試料 ($\bar{d} = 160 \text{ \AA}$) は T_c が低く、1.45 K 以下の温度での測定が必要である。この場合は Fig. 16 に示したクライオスタットの断熱容器の中に断熱消磁用のユニットを装着して断熱消磁を行なった。このユニットの構造を Fig. 17 に示す。冷却用の常磁性塩はクロムカリ明ばん ($\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) を粉末にしてシリコンオイルで練ったものを用いた。heat

link には前述のものと同様のものを用い、試料も同様にその中に埋め込んでセットした。断熱容器を真ちゅう製としたのでうず電流の影響を防ぐため磁化率測定用コイルは容器の内部に置いた。通常の断熱消磁クライオスタットでは磁化率測定用コイルは断熱容器の外にまくが、内部にコイルをまいても特に不都合はなかった。

測定操作は次の通りである。 10^{-3} torr 程度の熱交換用ヘリウムガスを断熱容器の中に入れ、 4.2 K から 1.45 K までの温度範囲の中の 5 ~ 6 点を較正点として塩の磁化率の Curie-Weiss 係数を決定しておく。すなわち、塩の磁化率は次の Curie-Weiss 則に従う。

$$X = \frac{C}{T - \theta} \quad (3-9)$$

塩はコイルの中にそう入されており、§3.1に述べた Maxwell bridge でコイルの自己インダクタンス L_x を各較正点で測定する。塩の磁化率の変化 ΔX と自己インダクタンスの変化 ΔL_x は (3-6) 式と同様の式で関係づけられるから、 ΔL_x の温度変化から定数 C, θ を最小自乗法で決定することができる。

以上の準備をしたのち、液体ヘリウムを減圧して得られる温度の最低 1.45 K で約 3.5 K0e の磁場を常磁性塩にかける。塩とヘリウム浴の間の熱平衡が達せられるように 10 分間程度そのままの状態を保ったのち、断熱容器中を 10^{-5} torr の真空度まで排気する。うず電流による加熱を少なくするために磁場をゆっくり減少させて

(約 2000 Oe/min) 零磁場にし、マグネットをクライオスタットから遠ざける。塩の磁化率と試料の磁化率を同時に測定して試料の反磁性磁化率の温度変化を求める。温度 T は定数を較正した (3-9) 式に塩の磁化率の測定値を代入することによって得られる。厳密に言えばこうして決定される温度は磁気的溫度 T^* であるが、ここで対象にしている温度領域 ($T \gtrsim 0.9$ K) では熱力学的溫度 T と磁気的溫度 T^* はほとんど等しい (W-4)。こうして決定された温度の誤差は較正点での真の温度からのはずれの程度から考えて 50 mK 以内である。この温度領域での熱流入による塩の温度上昇率は 1 mK/sec とかなり速いが、拡散ポンプ油とともに封入された微粒子では、ガラスカプセルおよび油の熱伝導率から考えた場合には熱平衡からのずれによる試料と塩の間の温度差は 1 mK 以内と評価される。むしろ交流ブリッジの測定に手間どることによる温度 50 mK 程度に相当する遅れが主要な誤差の原因である。

第4章 測定結果

§4.1 磁化率および電気抵抗の温度変化

In 微粒子の磁化率の温度変化の一例を Fig. 18 に示す。bulk In の超伝導遷移温度 ($T_c^b = 3.40 \text{ K}$) よりもかなり高い 3.8 K 附近から反磁性磁化率の立ち上がりが始まっているのが特徴的である。同様に Al 微粒子 (Fig. 19)、Sn 微粒子 (Fig. 20) の場合もそれぞれの T_c^b よりかなり高い温度から反磁性磁化率の立ち上がりが始まっている。

このように T_c^b より高い温度から反磁性磁化率の増加が見られる原因としては次の二つが考えられる。

(1) 微粒子の T_c が上昇している。 (2) 統計力学的なゆらぎの効果が顕著になって磁化率が高温側にすそをひいている。 (2) に述べたゆらぎの効果は bulk の試料の反磁性磁化率の温度変化に観測されているが (B-4)、その効果は非常に小さい。薄膜の場合にはその効果はかなり顕著になることが期待され (A-4, S-8, T-3)、実際電気抵抗の温度変化にそれが観測されている (G-6)。微粒子の場合にはゆらぎの効果はさらに顕著になるという理論的な予想 (H-1, M-3) がある。しかしながら以下に述べるように、磁化率の温度変化と電気抵抗の温度変化の比較、および粒径分布の狭い試料と広い試料の磁化率の温度変化の比較から、 T_c^b より高い温度での反磁性

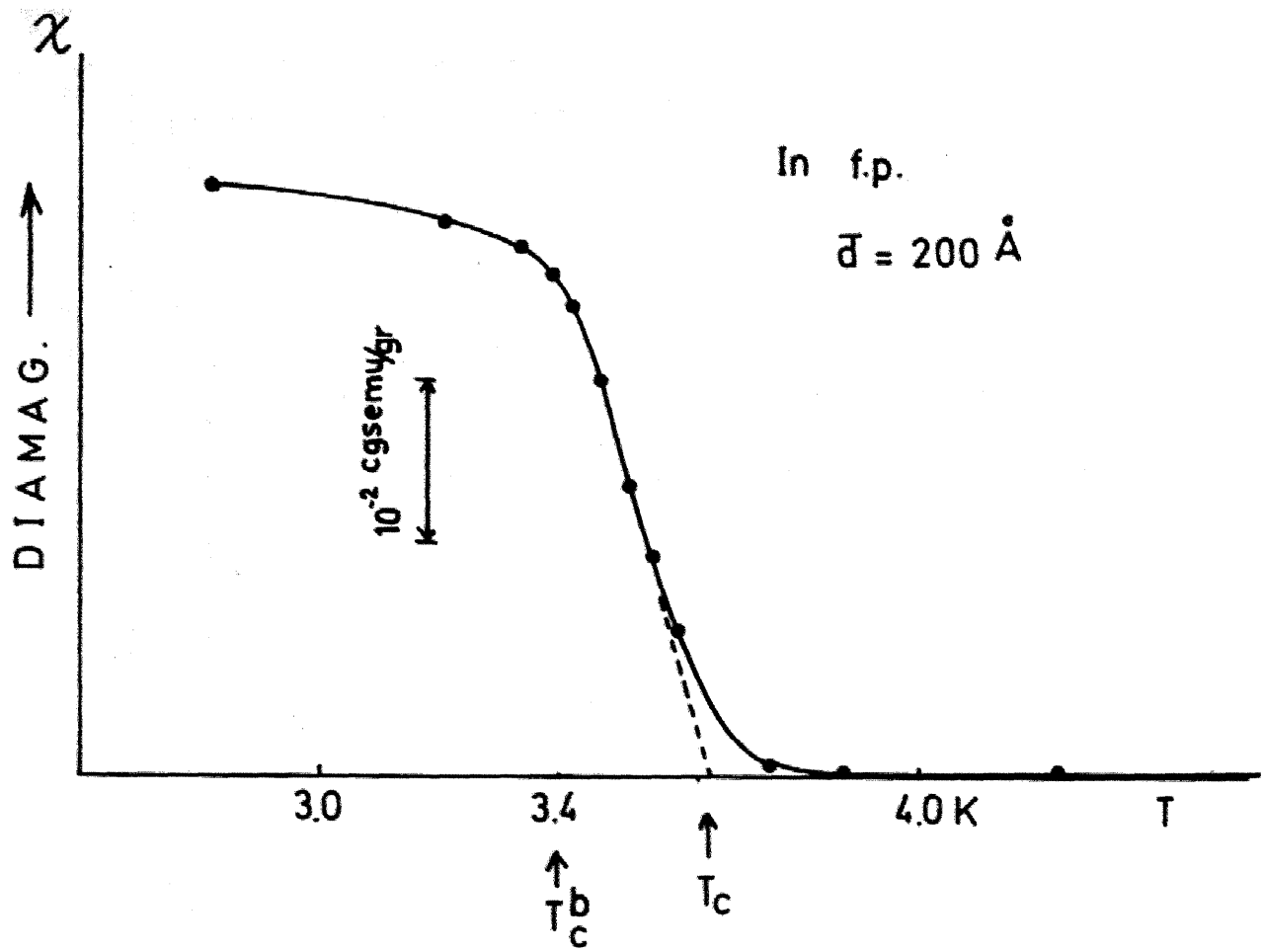


Fig.18 Example of the temperature dependence of the susceptibility of In fine particles.

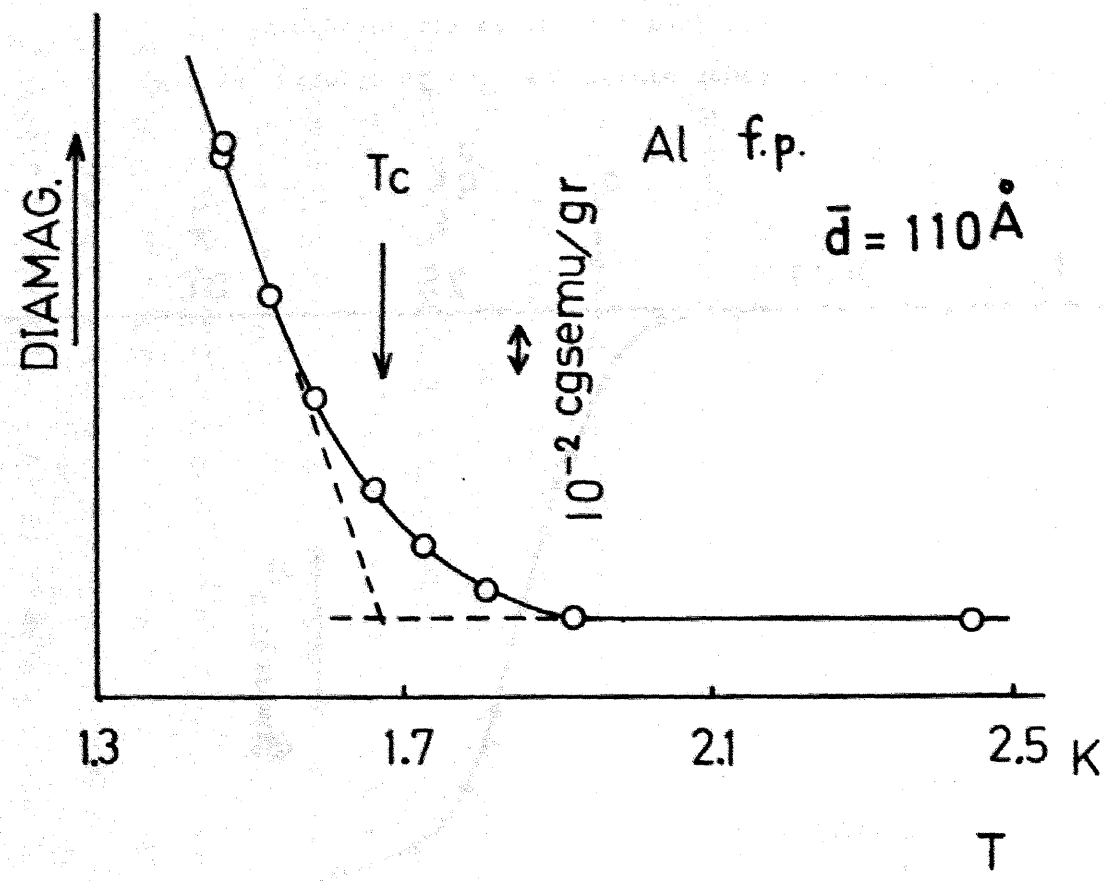


Fig.19 Example of the temperature dependence of the susceptibility of Al fine particles.

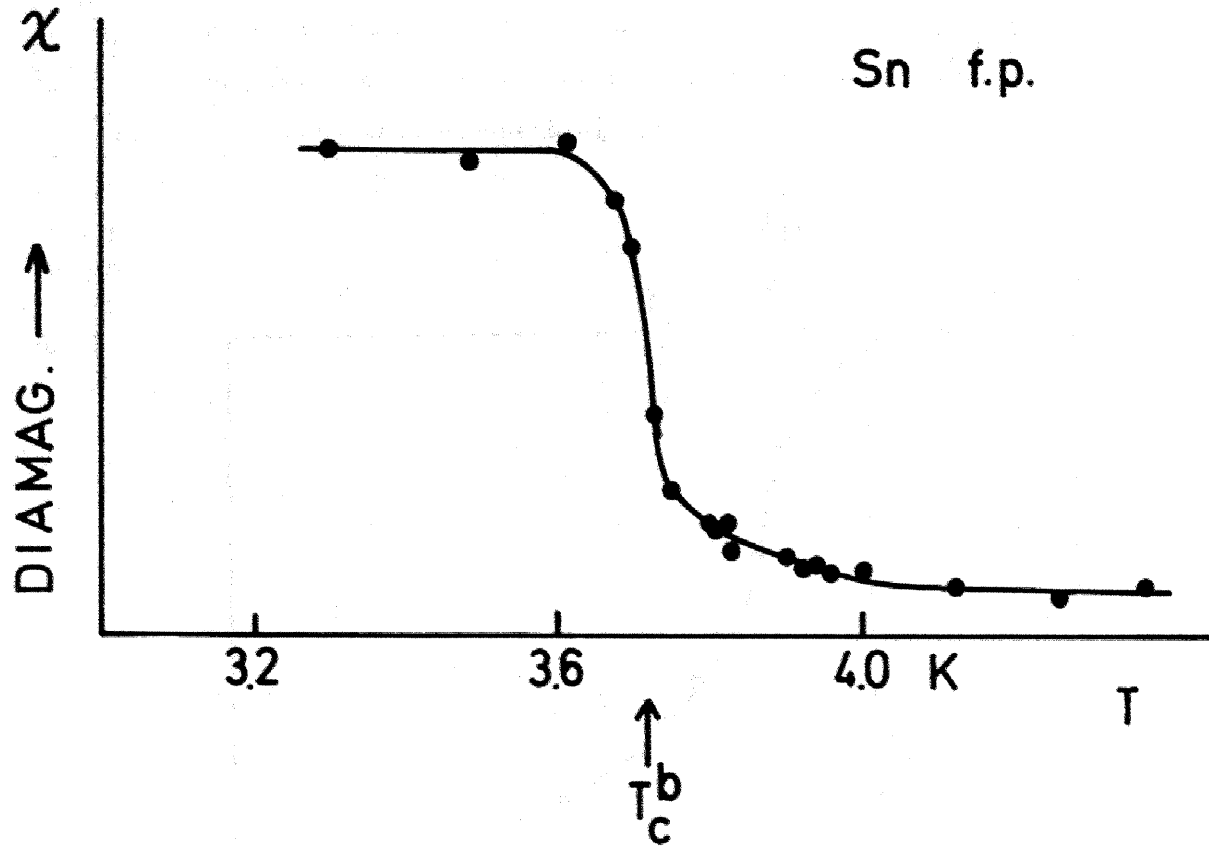


Fig.20 Example of the temperature dependence of the susceptibility of Sn fine particles.

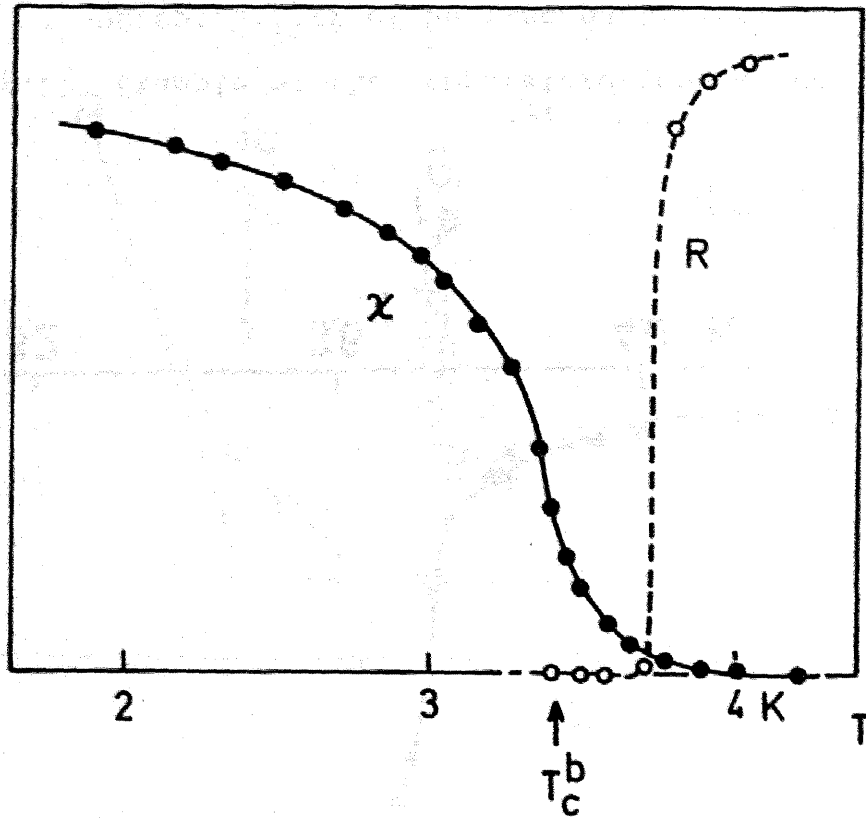


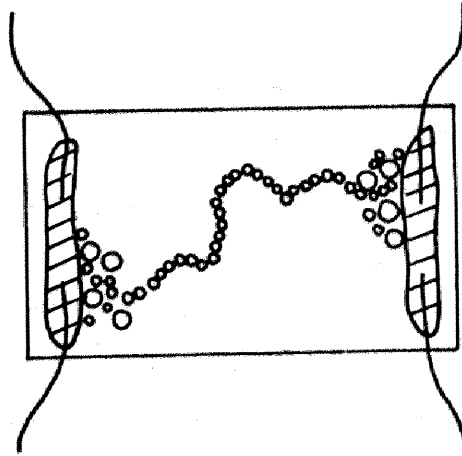
Fig.21 Temperature dependence of the susceptibility and the electrical resistance of In fine particles with broad size distribution.

磁化率の立ち上がりの主要な原因は (1) の T_c の上昇であると結論することができる。

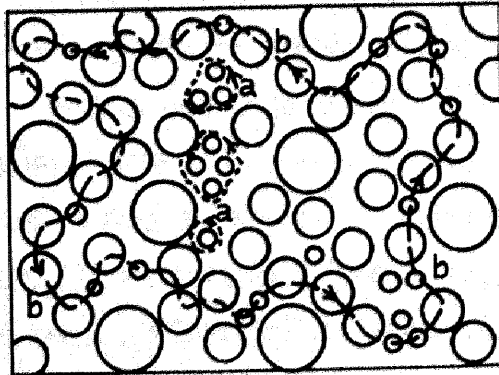
In 微粒子について、磁化率の測定結果と電気抵抗の測定結果とを比較してみよう。§2.1 で説明したようにシッター (I) を使用せず、裸の W-バスケットを用いて蒸発させた場合はかなり粒径分布の広い微粒子試料が得られる。こうして得られた粒径 50 \AA から 200 \AA 以上の In 微粒子を幅広く含む試料についての磁化率 χ と電気抵抗 R の温度依存性を Fig. 21 に示す。 χ は 3.9 K 附近から徐々に増加し始めて T_c^b 以下では飽和する傾向を示しながらもなお増加を続けるのに対して、 R は約 3.7 K で見かけ上超伝導遷移が終る。またこの粒径分布の広い試料の χ の温度変化と粒径分布のそろった試料の χ の温度変化とを比較してみよう。Fig. 18 に示した粒径分布のそろった試料の場合、 3.8 K 附近から上に凹の曲率で χ は立ち上がり始め、 3.6 K 附近からその曲率は上に凸になって増加を続ける。一方 Fig. 21 に示す広い粒径分布を持った微粒子の場合は 3.4 K 附近まで上に凹の曲率を持った変化がゆるやかに続いている。これらの振舞は (2) のゆらぎの効果では説明できない。なぜなら、ゆらぎの効果によって T_c^b より高い温度での反磁性磁化率のすそが生じているとするなら、電気抵抗の温度変化の最も急な温度と反磁性磁化率の変化の最も急な温度とは一致するはずである。ところが Fig. 21 に示したようにこの二つの温度は一致せず 0.2 K 以上も異なっ

おり、磁化率の変化が最も急な温度では既に電気抵抗の見掛けの超伝導遷移は完全に終わっている。したがって T_c^b より高い温度での反磁性磁化率の立ち上がりおよび電気抵抗の減少の主要な原因は (1) として述べた T_c の上昇であると考えなければならない。

この考えに基づいて磁化率と電気抵抗の間の見掛けの超伝導遷移温度の違いは次のように理解される。 Fig. 22 (II) に模式図的に示すように、試料は比較的小さな粒径から比較的大きな粒径まで粒径に幅を持った微粒子の集合から成っている。Pbを除いては、平均粒径の小さい試料の方がより高い温度から反磁性磁化率の立ち上がりが始まることが分かっているので、小さい微粒子の方が大きい微粒子よりも T_c が高いと考えられる。試料の温度を高温から次第に下げていくとまず小さい微粒子が超伝導状態となる。ある程度温度が下がると Fig. 22 の (I) に示すように比較的小さな微粒子から成る超伝導状態の短絡回路が形成され、電気抵抗の見掛けの超伝導遷移は終わってしまう。一方磁化率の場合には温度を下げると、 Fig. 22 の (II) に (a) として示すように小さな微粒子から成る超伝導状態のクラスターがまず生じ、反磁性磁化率のわずかな増加が始まる。さらに温度を下げると (b) に示すようにさらに大きい微粒子も超伝導状態となり、超伝導クラスターは大きくなってまたその数も増加し、次第に大きな反磁性磁化率が生じる (percolation 理論参照、F-5)。初期段階 (a) ではこのクラ



(I)



(II)

Fig.22 Illustration of the orbits of Cooper pairs.

スターは非常に小さいと考えられ、§3.1 で論じたように磁場の侵入の影響が大きく効いて反磁性磁化率の大きさは小さく、Fig. 18~Fig. 21 に現れている高温への小さなすそを与えるものと解釈される。Fig. 22 (II) の (b) はほぼ平均粒径の微粒子が超伝導になる段階であると考えられ、この段階では反磁性磁化率は急に立ち上がり始める。以上の考察から分かるように、測定結果に見られる磁化率と電気抵抗の間の見掛けの超伝導遷移温度の違いは、試料の粒径分布に対応した T_0 の上昇程度の分布の結果と解釈することができる。そして Fig. 18 と Fig. 21 とに示された粒径分布のそろい方の異なる試料の間での χ の温度依存性の違いもこの考え方から理解することができる。またこの考察から電気抵抗の測定結果は試料の中のごく一部の情報を与えるに過ぎないことが分かり、試料全体の平均的な性質を考えるには磁化率の測定結果による方が適していると考えられる。

Fig. 18 ~ Fig. 21 に現れているように bulk の超伝導遷移温度 T_0^b 以下での微粒子の反磁性磁化率はなかなか飽和を示さないが、この現象は磁場の侵入の深さ λ の温度変化の結果と考えられる。ただしここで言う λ は bulk 試料に対する λ ではなく、上に説明した微粒子同士が弱く接触した系に対する λ である。この λ は次に述べる理由から bulk に対する侵入の深さ λ^b (数 100 Å) よりもかなり長いと考えられる。本研究で扱っている微粒子試料は互に接触しているが、電子の平

均自由行程は 1 \AA 程度の非常に短いものであることが実験的に知られている (F-6)。したがってコヒーレンスの長さ λ_0 は非常に短く、微粒子系全体は第二種超伝導体となっていると考えられる。第二種超伝導体では磁場の侵入の深さ λ は London の表式

$$\lambda_L = \left(\frac{mc^2}{4\pi n_s e^2} \right)^{1/2} \quad (3-5)$$

で与えられる。微粒子試料の詰め率は数%と小さいから、 n_s は bulk に比べてやはり数%程度である。上式から分かるように λ_L は $n_s^{-1/2}$ に比例するから、詰め率の効果だけからも λ_L は bulk の数倍から 10 倍程度長いことになる。また微粒子の間が弱く接触している効果はさらに長い λ を与えるであろう。粒子間の接触の詳細を知ることには困難であるが、隣り合った微粒子間の超伝導オーダーパラメーターの位相の相関 (phase coherence) が弱いであろうという意味でトンネル障壁と考えてみよう。すると Josephson (J-1) が示したようにこのような障壁を通してのクーパー対の移動による磁場スクリーニングの効果は小さく、実効的な磁場侵入の深さ λ は典型的な値として 1 mm もの長いものとなる。結局、微粒子系に対する λ はこれら二つの効果によって非常に長くなっていると結論することができる。磁化率測定用の試料は §2.1 で説明したように作製装置のガラス容器の内壁にすす状に付着したものをかき落としたものであるが、その

外観や電子顕微鏡による観察からこれは多数の微粒子から成るクラスターの集合であることが分かる。このクラスターはかなり大きいけれども磁場の侵入の深さ入も非常に長くなっているため、入の温度依存性によって T_c 以下での反磁性磁化率の温度変化が生じるとして定性的に測定結果を説明することができる。

反磁性磁化率の変化量は Fig. 18、Fig. 19 に示したように単位質量当たりの磁化率で 10^{-1} (cgse μ /g) と大きく、微粒子が完全に孤立している時に予想される値の 1000 倍程度である。このように変化量が大いのは微粒子同士が接触していて、磁場をスクリーンするためにクーバー対の画く軌道が孤立微粒子の場合に比べて大きいためであると考えられる。

Pb 微粒子の磁化率の温度変化の例を Fig. 23 に示す。In、Al、Sn と異なり、測定したどの試料についても T_c^b より高い温度での磁化率のすそが見られないことが特徴的である。この場合にまず問題となるのは Pb の融点 327°C と比較的低いため、微粒子作製の段階で微粒子同士が互に凝粒して bulk 試料となっている可能性の有無である。これに関しては平均粒径が大きい試料と小さい試料の磁化率 χ の温度変化を比較してみることによってそのような凝粒は起きていないことが分かる。すなわち Fig. 21 の (I) に平均粒径 $\bar{d} = 400 \text{ \AA}$ の試料の χ の温度変化を示すが、 T_c 以下での χ の増加の様子はかなり飽和する傾向を見せていて、bulk の場合に近い温

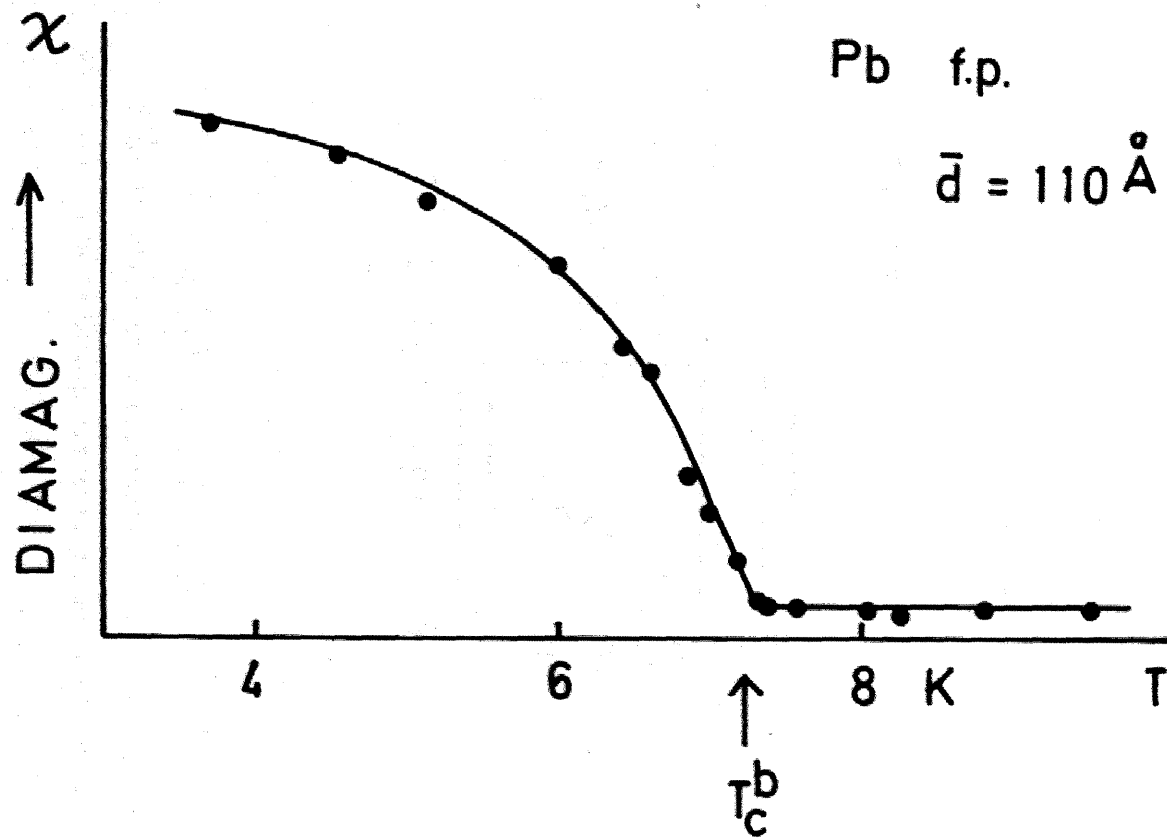


Fig.23 Example of the temperature dependence of the susceptibility of Pb fine particles.

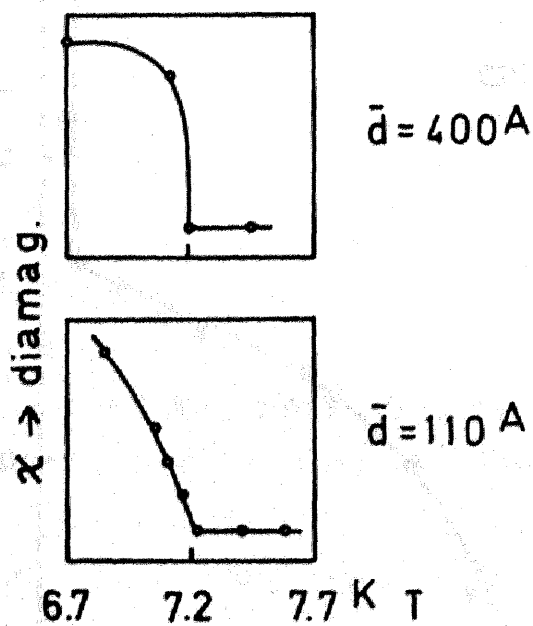


Fig.24 Magnetic susceptibility of Pb fine particles showing a smooth variation below T_c for \bar{d} of 100 \AA , and a bulklike characteristic for \bar{d} of 400 \AA .

度依存性を示す (Fig. 10 参照)。一方 (II) に示した $\bar{d} = 110 \text{ \AA}$ の試料の場合には T_c 以下でも χ はなかなか飽和せず増加し続け、 $\bar{d} = 400 \text{ \AA}$ の試料とは対照的である。この現象は上述した磁場の侵入の深さの影響であるが、その影響は粒径が小さいほど大きい。実際 $\bar{d} = 100 \text{ \AA}$ 程度の粒径の小さい Al、In 微粒子で同様の現象を観測している。したがって T_c^b 以上で Pb 微粒子の χ のすそが見られないのは凝粒の影響ではなく、Pb 微粒子ではほとんど T_c の上昇がないことを意味している。

磁化率 χ の測定のために試料にかけられた交流磁場の大きさは大部分の測定に対して 0.7 Oe であった。比較のために 0.4 Oe でいくつかの試料を測定したが、 χ の温度変化は 0.7 Oe の場合とほとんど差は見られず、 0.7 Oe の場合のデータから決定した T_c の値を零磁場での値と見なしてもよいと考えられる。In 微粒子について一例を Fig. 25 に示す。

§4.2 超伝導遷移温度 T_c の粒径依存性

前節の議論から Al、In、Sn 微粒子についてはその T_c が bulk の遷移温度 T_c^b より上昇していることが明らかとなった。そして磁化率 χ の温度変化は試料全体の平均的な性質を反映しており、その立ち上がりが急に始まる温度が平均粒径の微粒子の T_c に対応すると考えられる。

In f.p.

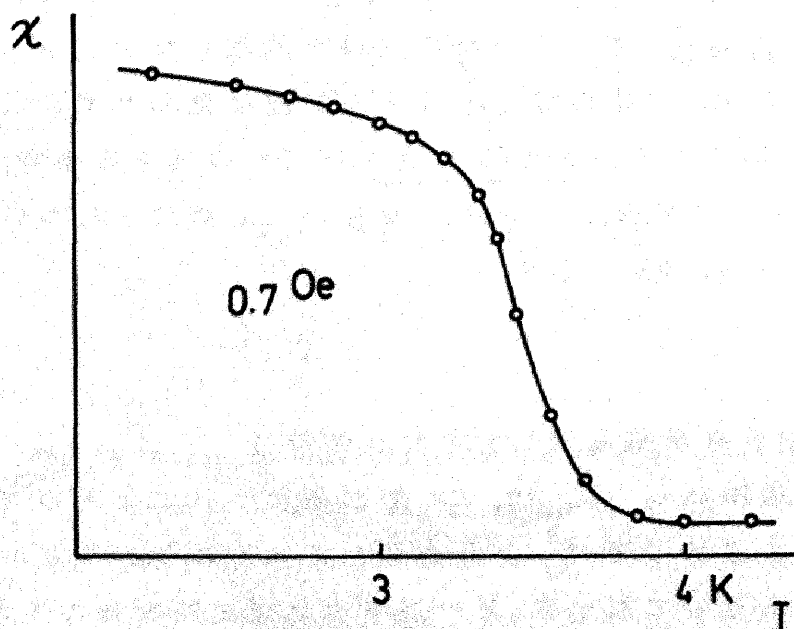
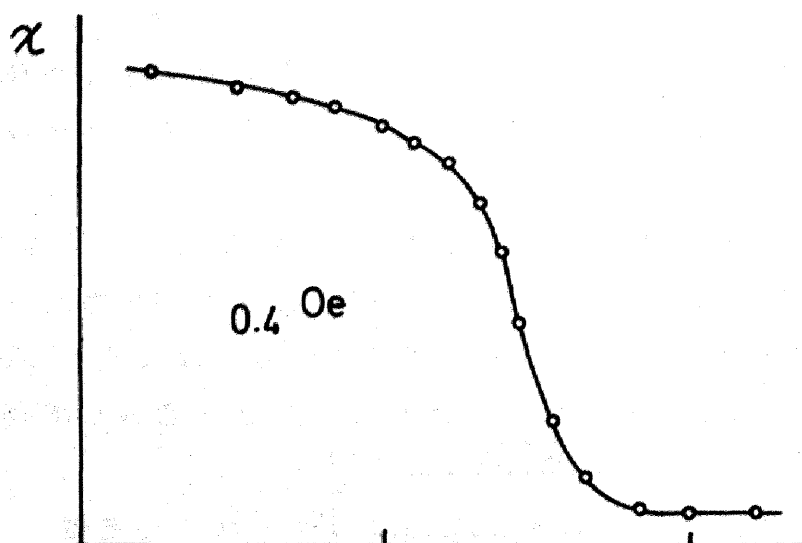


Fig.25 Temperature dependence of magnetic susceptibility for different a.c. magnetic fields (In fine particles).

すなわち Fig. 22 の (II) で記述したように、比較的温
度が高い初期段階 (a) では超伝導のクラスターは小さく、
反磁性磁化率 χ はわずかに増加して高温側のすそを与え
るに過ぎない。(b) は超伝導になった微粒子が試料全体
にわたって数多くでき、超伝導のクラスターが急激に大
きくなって χ の急激な立ち上がりを与える段階であって、
ほぼ平均粒径の微粒子が超伝導状態になった時がその段
階に対応するものと考えられる。なぜなら percolation
理論 (F-5) から考えても、fcc や hcp のようなちゅ
う密構造の格子を除いては、percolation が起こる確率
 p^A が零でない有限の値になるための臨界原子濃度 p_0^A は
0.3 ~ 0.7 程度である。いま問題にしている微粒子系の
場合平均粒径の微粒子が超伝導になった段階が $p^A =$
0.5 に対応している。それゆえ平均粒径程度の微粒子が
超伝導状態になった段階では超伝導のクラスターが急激
に大きくなり始め、また試料全体にわたって数多くでき
て χ の急激な立ち上がりを与えるものと解釈される。
したがって Fig. 18、Fig. 19 に示したように、 χ の立
ち上がりを外そうして微粒子試料の T_c とした。この外
そうを行なう際の直線の引き方の任意性による T_c 決定
の誤差は、In の場合 0.1 K 以下、Al の場合 0.1 K
以下、Pb の場合は 0.05 K 以下である。Sn 微粒子の
場合は粒径がそろっていないために χ のすそを長くひい
ており、しかも粒径 500 Å 以上の微粒子も数多く含んで
いるので、このようにして T_c を決定することはできな

かった。

こうして決定した T_c を平均粒径 \bar{d} に対してプロットしたものが Fig. 26 ~ Fig. 28 である。横軸の \bar{d} の誤差の目安は分散 σ で与えられるが、Table 1 ~ Table 3 に示されているように σ はほぼ \bar{d} の半分程度である。 T_c の上昇の程度の物質による違いを比較するには T_c を T_c^b で規格化するのが適當であるので、Fig. 29 に T_c/T_c^b を \bar{d} に対してプロットした。規格化に用いた T_c^b は Al は 1.16 K、In は 3.40 K、Pb は 7.19 K (M-1) である。縦軸の T_c/T_c^b の誤差としては上の外そうの仕方の任意性から評価した場合、Al では 10% 以下、In では 3% 以下、Pb では 1% 以下である。この図から明らかのように微粒子では粒径の減少とともに T_c は上昇し、上昇の程度は Al が最もはなはだしく、In がそれに次ぎ、Pb は実験精度の範囲で上昇は見られない。Sn については T_c を明確に決定することはできなかったが、ほぼ In と同程度の上昇である。

磁化率の測定はおもにヘリウムガス封入の試料について行なったが、比較のため拡散ポンプ油の中に微粒子を落とし込んだ試料についての測定も行なった。Table 1 の※印を付けた Al 微粒子試料がそれであるが、Fig. 26 に示されているように $\bar{d} = 100 \text{ \AA}$ の試料はヘリウムガスとともに封入した試料とほとんど同じ T_c を示し、また $\bar{d} = 160 \text{ \AA}$ の試料の T_c は平均粒径 110 \AA 以下での T_c の \bar{d} 依存性の傾向を外そうした曲線上にあると言

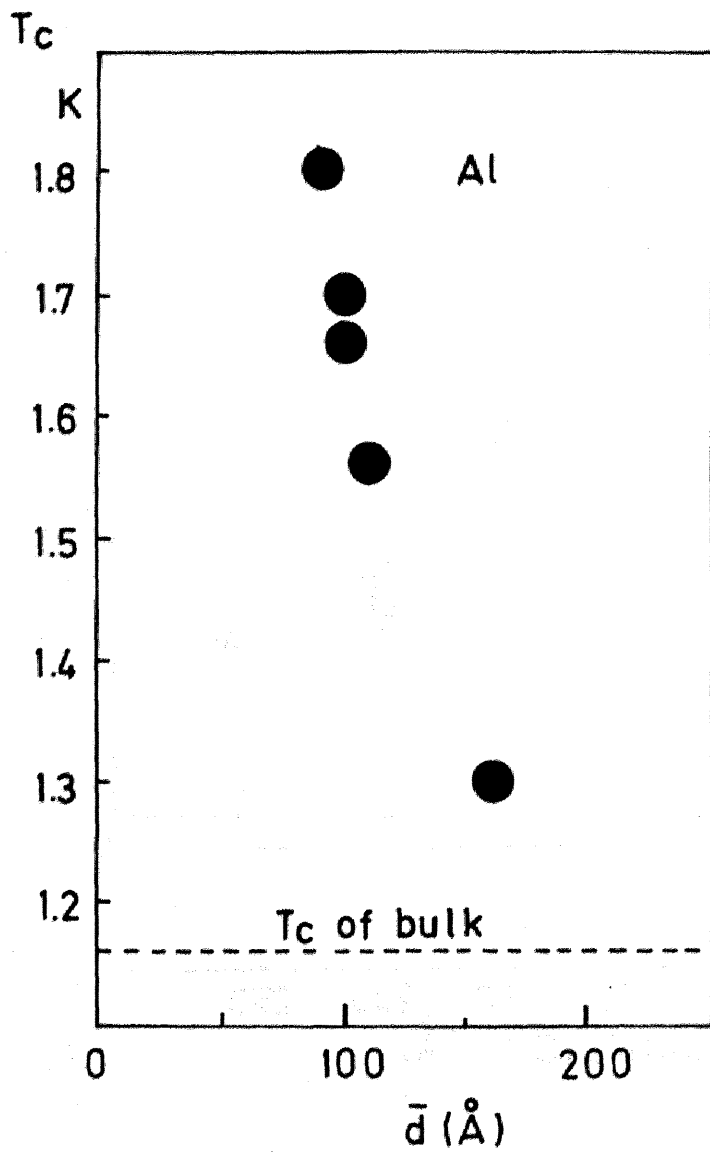


Fig.26 T_c of Al fine particles as a function of average diameter \bar{d} .

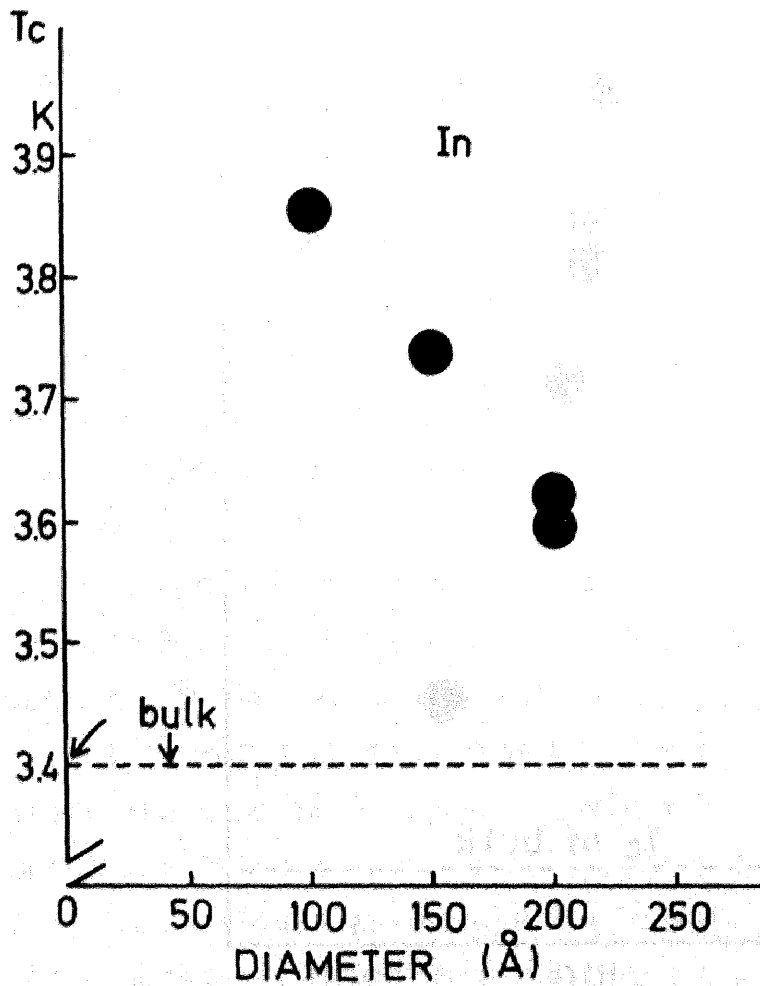


Fig.27 T_c of In fine particles as a function of average diameter \bar{d} .

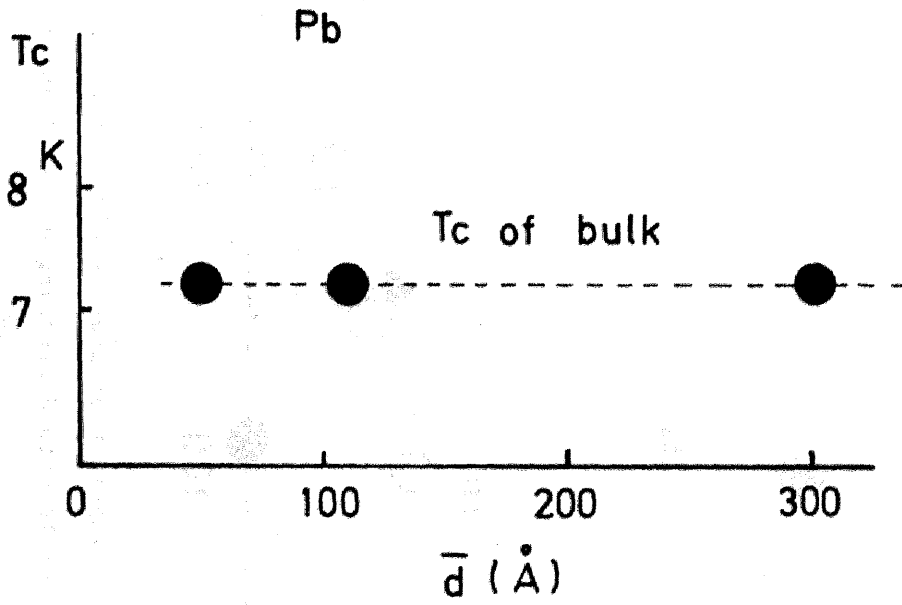


Fig.28 T_c of Pb fine particles as a function of average diameter \bar{d} .

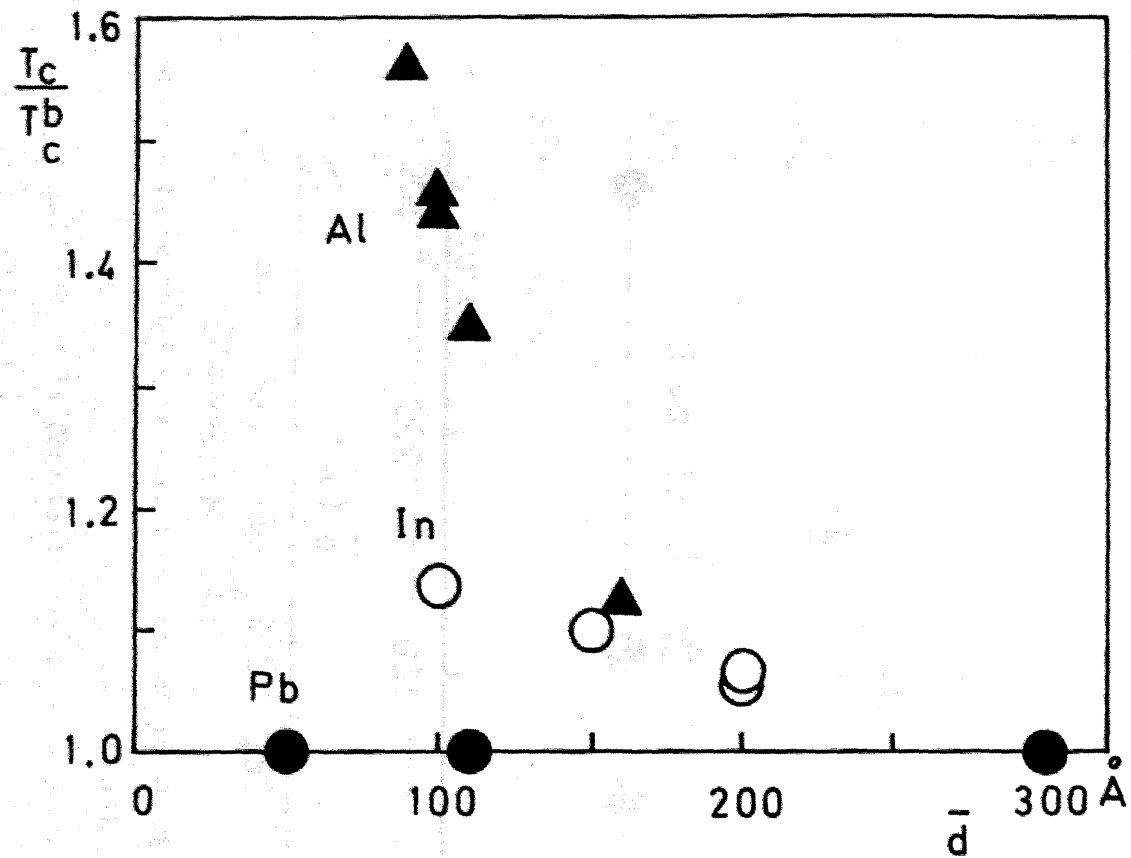


Fig.29 T_c as a function of average diameter \bar{d} , showing the rise of T_c with decreasing \bar{d} for Al and In fine particles.

(▲) Al, (○) In, (●) Pb.

ってよい。このことは微粒子の T_0 に対して拡散ポンプ油との接触が影響を及ぼさないことを意味するのかもしれないが、あるいは微粒子の表面と拡散ポンプ油との接触が良くないことを意味するのかもしれない。

第 5 章 議論

前章で見たように、金属を微粒子にした場合超伝導遷移温度 T_c は変化し、一般に bulk の遷移温度 T_c^b よりも上昇する傾向にあることが実験的に確かめられた。ここでは微粒子の T_c に影響を及ぼすと考えられる種々の要因について考察し、測定結果に現れている T_c の上昇が主としてどのような機構に基づいているかを明らかにする。結局、 T_c の粒径依存性およびその物質による相違を矛盾なく説明するためには、微粒子にすることによる表面層の割合の増加のために格子振動がソフト化し、格子振動を媒介とした実効的な電子間の引力が強くなるという機構が T_c の上昇の主要な原因となっていると考えなければならないことが示される。

金属を微粒子にした場合、その T_c に影響を及ぼす可能性がある要因としては次のようなものが考えられる。

- (1) 表面の酸化物。
- (2) 総電子数が少くなること。
- (3) 微粒子表面での大きなポテンシャル障壁の効果が顕著になって電子の運動量固有値が離散的になること。
- (4) 表面での境界条件が格子振動に影響を及ぼして、振動の波長のとり得る値が離散的になること。
- (5) 表面附近の電子状態の及ぼす効果が表面層の占める割合の増加によって大きくなる可能性。

(6) 表面層にある原子の割合が増加することによって格子振動が bulk と異なってくること。
これらについて以下に順を追って検討する。

まず (1) に挙げた表面の酸化物の影響の可能性について考える。これは Ginzburg (G-4) が指摘した表面超伝導の問題であるが、この効果は T_c を上昇させる可能性がある。しかし本研究が対象としている微粒子試料は第 2 章で述べたように不活性ガス中で作製して測定まで空気に触れさせないように注意を払ったものであり、酸化物の生成は少いと考えられる。実際、本研究と同様な不活性ガス中蒸発法によって作製して空気に触れさせないように注意した Al 微粒子膜の電気抵抗を室温からヘリウム温度まで測定した報告 (F-5) があり、それによれば散化物障壁の存在に特有の活性化エネルギーを示すような電気抵抗の温度変化は観測されていない。したがって T_c の上昇に酸化物が影響している可能性は小さいものと考えられる。

次に (2) に挙げた総電子数が少くなることの効果について考える。微粒子では電子数が偶数か奇数かによって T_c が異なる可能性がある。第 1 章で述べたように超伝導状態は電子間に働く実効的な引力によって電子が一種の対をなす束縛状態 (クーパー対) を作ることにその本質がある。したがって電子数が奇数の場合、対を作る相手の

ない電子の存在がクーパー対の結合エネルギーに影響を及ぼして T_c を変化させる可能性がある。BCS 理論あるいはさらに進んだ理論においてもその基礎にしている多体系の波動関数は偶数個の電子からなる系について適用されるべきものである。通常とり扱う bulk の物質の場合には余分の電子一個の及ぼす効果は $1/10^{23}$ 程度であって無視することができる。ところが粒径 100 \AA 程度の微粒子の場合総電子数は $(4\pi/3) \cdot (d/2a)^3 \sim 10^4$ 個（ここで d は粒径、 a は原子間距離）程度となり、奇数個の電子の系において余分の電子一個の及ぼす影響を考慮する必要がある。この余分の電子は直観的に明らかなように一個の自由スピンとして振舞うと予想されるが、その場合には常磁性モーメントの寄与を与えるはずである。超伝導体に常磁性不純物を添加すると T_c は低下することが実験的にも (M-4, P-3) 理論的にも (A-5) 知られている。微粒子における余分の電子一個がこの常磁性不純物と同様の効果を与えることが予想されるが、粒径 100 \AA 程度では不純物濃度が $1/10^4$ 程度に相当するわけで、通常の磁性不純物の場合この濃度での T_c の低下は 1% 以下である (P-2)。したがってこの効果は実験結果が示す数 10% の T_c の上昇 (Fig. 29) とは傾向が逆の T_c の低下をもたらすものであり、しかもその T_c の変化の程度はけた違いに小さく、この効果は無視し得る。

次に (3) に挙げた電子の運動量固有値が離散的になる

ことの効果について検討する。BCS理論では第一章に示した(1-1)式を導く途中でエネルギーギャップを決定する一種の積分方程式があらわれる。この積分方程式は電子系のエネルギーを最小にする条件から導かれており、一電子固有状態のエネルギーと相互作用エネルギーの総和に由来する項を求める際に許される運動量固有値について和をとる必要がある。Bardeenらは通常とり扱うbulkの物質では運動量固有値は準連続的であるとして和を積分で置き換えている。ところが微粒子では運動量固有値の離散性が重要となる。なぜなら、簡単のために電子が稜の長さ1の立方体の中に閉じ込められていて内部では自由に動けるとする自由電子近似をとると、許される運動量固有値は $\vec{p} = (\pi/1)(n_x, n_y, n_z)$ 、(ここで n_x, \dots は正の整数) となる。固有値の間隔は $\pi/1$ であり、微粒子では運動量固有値を準連続的であるとするのは良い近似ではないであろう。Parmenterは(P-2)この和を忠実に実行して、1が小さくなると T_c は上昇すると結論している。この計算によれば、 $L = (\epsilon_0 \lambda_F^2)^{1/3}$ 、(ここで ϵ_0 はコヒーレンスの長さ、 λ_F はフェルミ波長) で定義される長さL程度まで微粒子が小さくなると、 T_c はbulkの値のほぼ2倍となる。Al、In、Pbについて自由電子近似を用いて λ_F を計算し、報告されている ϵ_0 の値を用いてLを評価してみると、Alでは約60 Å、Inでは約40 Å、Pbでは約40 Åとなる。この値を用いてParmenterの計算曲線から粒径

100 Å での T_c の上昇率 T_c/T_c^b を評価してみると、Al、In、Pb についてそれぞれ 1.3、1.1、1.1となる。この値は Fig. 29 に示した実験値より小さく、また実験で顕著に見られる In と Pb の間の大きな違いを与えない。さらに本研究の微粒子試料は互に電氣的に接触しているので、粒子間の相互作用ハミルトニアンが存在によって固有状態がほけて運動量の離散性は幾分弱められる可能性があり、Parmenter の理論から予想される T_c の上昇率は上記の値よりもさらに小さくとるべきであるかもしれない。以上のことから考えてこの理論は実験結果を満足に説明するとは言えない。

次に (4) に挙げた格子振動の波長の離散性の影響について考えてみる。微粒子の格子振動の大きな特徴のひとつは $2d$ (d は粒径) よりも長い波長の格子振動が存在し得なくなることである。Rothwarf (R-2) はこの効果に着目して、熱振動がクーバー対を壊す (pair-breaking) 働きを持つことから熱振動のモードの数の減少が T_c の上昇をもたらすという仕組みを提唱している。しかし Appel (A-6) は bulk の物質における熱振動によるクーバー対破壊に関して詳細な計算を行ない、Al や In ではこの効果による T_c の低下は 0.1 % 以下に過ぎないことを示している。したがって微粒子において熱振動のモード数の減少の効果が大きく効いたとしても、それによる T_c の上昇はやはりたかだか 0.1 % 以下で、測定結果に見られる数 10 % の上昇は説明できない。

次に (5) に挙げた表面附近の電子状態が内部と異なることが与える影響について検討してみる。Shapoval (S-9) は微粒子の表面で電子の波動関数が零になり、その内側 λ_D 程度の範囲内で波動関数が減衰しているという境界条件を用い、 λ_D よりさらに内側では電子密度が bulk の場合よりも増大するという考えに基づいて微粒子で T_c が上昇するという仕組みを提案している。しかし実際の金属ではトンネル効果によって電子は表面の外側にしみ出しており、そのような再規格化 (renormalization) の効果は小さいであろう。実際 Lang と Kohn (L-4) は表面での電子密度の空間変化について計算を行なっているが、その結果によれば外側にしみ出している電子と表面の内側 λ_D 附近での電子密度の減少とはほとんど釣り合っており、Shapoval の言うような効果はほとんどないと考えてよい。

一方、この波動関数のしみ出しに関連して、超伝導体に常伝導体を接触させた時に生じる近接効果と類似の効果が現れる可能性が考えられるが、Ginzburg-Landau 方程式から考える限りはこれによる T_c の変化は期待されないことは簡単に示される。簡単のために薄膜の場合の表面の影響について考えてみよう。近接効果の現象論 (D-2) にならって、 T_c 近傍では規則度パラメーター (order parameter) ψ は小さいから ψ の一次までとった G-L 方程式は

$$\alpha(T_c)\psi = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} \quad (5-1)$$

ここで α は Gor'kov の微視的な理論 (G-3) から

$$\alpha(T_c) = (T_c - T_c^b) \alpha' \quad (5-2)$$

$$\alpha' = 1.83 \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\xi_0^2 T_c^b} \quad (5-3)$$

と与えられる。ここで T_c^b は bulk の超伝導遷移温度、 ξ_0 はコヒーレンスの長さである。薄膜 (厚さ d_s) と絶縁体 (ここでは真空) の間の境界条件

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x=0} = 0 \quad (5-4)$$

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x=d_s} = 0 \quad (5-5)$$

を満足する解は

$$\psi = \text{const.} \cos\left(\frac{\pi n}{d_s} x\right) \quad (5-6)$$

である。これを (5-1) 式に代入して (5-2)、(5-3) 式を用いれば

$$T_c = T_c^b - \frac{1}{1.83} \pi^2 n^2 \left(\frac{\xi_0}{d_s}\right)^2 T_c^b \quad (5-7)$$

が得られる。外部磁場がかかっていない状態での自由エネルギーの最低状態は $n = 0$ であることが知られているので、結局薄膜にただけでは常伝導金属に接触させた場合の近接効果に相当する効果は真空との間では生じないことは明らかである。

表面の外側への電子のしみ出し、あるいは内側での電子密度の減少、あるいはさらに内側まで及んでいる電子密度の Friedel 振動などの電子分布の変化は、この他に格子振動に関係するイオン間のバネ定数を変化させる可能性があるが、この効果は次の (5) で述べる効果に対する高次の補正としてとり入れられるべきものである。

最後に、(5) として挙げた表面層にある原子の割合が増加することによって格子振動の振動数が bulk と異なってくることの及ぼす効果について検討しよう。以下に示すように、この効果が本実験によって得られた T_c の粒径依存性と物質によるその相違をもっとも良く説明する。物質が微粒子になって表面層にある原子の割合が増加すると格子振動の振動数は低周波側にずれると考えられる。なぜなら、表面層にある原子は bulk の状態に比べて近接原子の数が減少しているから平均するとバネ定数は弱くなっていると考えることができ、bulk の状態に比べて微粒子の格子振動は低周波側にずれることになる。これはデバイ温度 θ_D の低下を導き、(1-1) 式

$$T_c = 1.14 \theta_D \exp\left(-\frac{1}{N(0)V}\right) \quad (5-8)$$

から考えると T_0 は低下するように見えるが、しかし同時に電子-格子相互作用の強さも変化して引力の強さ V も変化するから、この点を明らかにしなければ T_0 の変化を予想することはできない。まず BCS 理論に基づいて定性的にこの影響を考えてみよう。引力の強さ V はおおまかに言って

$$V = \left\langle \frac{2|M_k|^2}{\hbar\omega_k} - \frac{4\pi e^2}{k^2} \right\rangle_{AV} \quad (5-9)$$

で与えられる (B-1)。ここで第一項は電子-格子相互作用による引力を表し、 ω_k は格子振動の振動数である。第二項は電子-電子のクーロン反発力を表す。 $\langle \rangle_{AV}$ は波数 k に対応する一電子エネルギー ϵ_k が $-k_{B'D} < \epsilon_k < k_{B'D}$ を満足するような k の領域でとった平均を意味する。電子-格子相互作用の行列要素 M_k は Bardeen と Pines (B-5) によって次のように与えられている。

$$|M_k|^2 = |v_k|^2 \frac{\hbar}{2\omega_k} \quad (5-10)$$

v_k は電子によってスクリーンされた実効的な電子-格子相互作用の行列要素であって、長波長の極限では

$$v_k \approx \frac{k^2 v_F^2 m}{12\pi n e^2} v_k^i \quad (5-11)$$

である。ここで v_F はフェルミ速度、 n は電子密度である。 v_k^i は裸の電子—格子相互作用の行列要素であって、陽イオンの空間分布を一様にならしてしまっただ連続媒質近似では

$$v_k^i \approx - \frac{4\pi Ze^2 i}{k} \left(\frac{N}{M}\right)^{1/2} \quad (5-12)$$

である。ここで Z は陽イオンの価数、 N はイオン密度、 M はイオンの質量である。(5-10)、(5-11)、(5-12) 式を (5-9) 式に代入すると

$$V \approx \left\langle \frac{\left(\frac{m^2 v_F^4}{9n^2}\right) \cdot Z^2 N k^2}{M \omega_k^2} - \frac{4\pi e^2}{k^2} \right\rangle_{AV} \quad (5-13)$$

となる。いま問題にしている格子振動の振動数の変化の影響を定性的に知るために、(5-13) 式を次のように書いてよいであろう。

$$N(0)V \approx \frac{\langle C_k \rangle_{AV}}{M \langle \omega_k \rangle_{AV}} - \mu^* \quad (5-14)$$

$$\langle C_k \rangle \approx N(0) \left\langle \left(\frac{m^2 v_F^4}{9n^2}\right) \cdot Z^2 N k^2 \right\rangle_{AV} \quad (5-15)$$

$$\mu^* = N(0) \left\langle \frac{4\pi e^2}{k^2} \right\rangle_{AV} \quad (5-16)$$

(5-14) 式を (5-8) 式に代入し、 $\theta_D \cong \langle \omega_k \rangle_{AV}$ に注意すれば、

$$Tc \approx \langle \omega_k \rangle_{AV} \exp \left[- \frac{1}{\frac{\langle C_k \rangle_{AV}}{M \langle \omega_k^2 \rangle_{AV}} - \mu^*} \right] \quad (5-17)$$

が得られる。そこで $\langle \omega_k \rangle_{AV}$ が低周波側にずれた場合、全体としては指数関数の中の $\langle \omega_k^2 \rangle_{AV}$ の減少の効果の方が大きく、 Tc が上昇することは容易に予想される。このようなく $\langle \omega_k \rangle_{AV}$ と Tc の関係は直観的に次のように理解することができよう。すなわち $\langle \omega_k \rangle_{AV}$ が低周波側にずれることはバネ定数が弱くなることに対応するが、第1章の Fig. 1 を用いた説明を思いおこせば、バネ定数が弱くなると格子がひずみやすくなり、格子振動を媒介とした電子-電子の実効的な引力は強くなって Tc は上昇するであろう。

以上は定性的な議論であるが、定量的な議論では、格子振動のスペクトルに基づいて電子-格子相互作用による引力の強さを決めるためのより詳しい計算が必要である。このための定式化は Eliashberg らによるグリーン関数を用いた超伝導の理論 (E-1, N-1, S-1, W-1) ですすでに行なわれている。この線に沿って Tc を求める計算で最も進んでいるもののひとつは McMillan (M-1) のもので、 Tc は次式で与えられる。

$$T_c = \frac{\theta_D}{1.45} \exp\left[-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)}\right] \quad (5-18)$$

$$\lambda = \frac{N(0)\langle J^2 \rangle}{M\langle \omega^2 \rangle} \quad (5-19)$$

$$\langle J^2 \rangle = \langle |\int \Psi_p^* (\epsilon_{p-p'} - v \cdot \nabla U) \Psi_{p'} dr|^2 \rangle_{FS} \quad (5-20)$$

ここで電子-格子相互作用係数 λ は相互作用の強さを表し、BCS理論の式(5-8)の $N(0)V$ に相当する。 μ^* は電子間のクーロン反発力の偽ポテンシャルで通常の高価金属では0.1程度の値をとる(M-1)。 $N(0)$ はフェルミ面での状態密度で、 $\langle J^2 \rangle$ は結晶ポテンシャル U の空間微分を電子の波動関数ではさんだ行列要素の二乗のフェルミ面での平均値である。 $N(0)\langle J^2 \rangle$ は通常の高価金属ではほぼ一定の値($\sim 2 \text{ eV}/\text{\AA}^2$)をとることが経験的に知られている(M-1)。 M はイオンの質量で、 $\langle \omega^2 \rangle$ は格子振動の振動数 ω の二乗の平均値に相当する。また、(5-17)式を導く際には格子振動(フォノン)の状態密度を知る必要がある。McMillanは実験から求められたNbの状態密度の形を用いているが、(5-18)式はかなり広範囲の金属について有効であり、Nbとかなり異なった形の状態密度を持つ強結合($\lambda \gtrsim 1$)超伝導体(例えばHg)についてのみ実験との不一致が大きいことが分かっている。(5-18)式の弱結合の極限($\lambda \rightarrow 0$)がBCS理論に基づいて先に導いた定性的な式(5-17)と本質的

に同じ形をしていることは明らかである。

(5-18) 式でデバイ温度 θ_D は振動数 ω の平均値 $\bar{\omega}$ に比例すると考えられるから、微粒子においても (5-19) 式の $N(0)\langle J^2 \rangle$ が一定であると仮定すると (この仮定は (5-15) 式から考えても妥当であろう)、(5-18) 式で与えられる T_c の変化は $\bar{\omega}$ の変化によって一義的に決定されることになる ($\langle \omega^2 \rangle$ を $\bar{\omega}^2$ で近似して)。こうして得られる T_c の $\bar{\omega}$ に対する依存性を示したのが Fig. 30 で、通常の金属では $\bar{\omega}$ が低下すると T_c は上昇することが分かる。したがって、微粒子では表面の割合が増加するために、格子振動の振動数が bulk に比べて低下するという機構でその T_c は上昇することになる。Gamble ら (G-5) は超伝導薄膜に関する実験結果を整理して、これまで得られている T_c の最高値の物質による違いがこの考え方で定性的に説明されることを示唆している。Watson (W-3) は多孔質ガラス中に押し込んで作った微粒子試料の T_c の粒径依存性を解釈するのに格子振動のソフト化に注目し、McMillan (M-1) と類似の Garland ら (G-7) の計算式に基づいて適当なパラメータを用いて実験値と一致させることを試みている。この試みでは二つのパラメータの値を適当に選んで、ガラス中に押し込んだ微粒子の T_c の粒径依存性および Strongin ら (S-10) が行なっている低温蒸着膜の T_c の膜厚依存性とよく一致する計算曲線を得ている。ただしガラス中の微粒子の T_c の粒径依存性と低温蒸着膜の

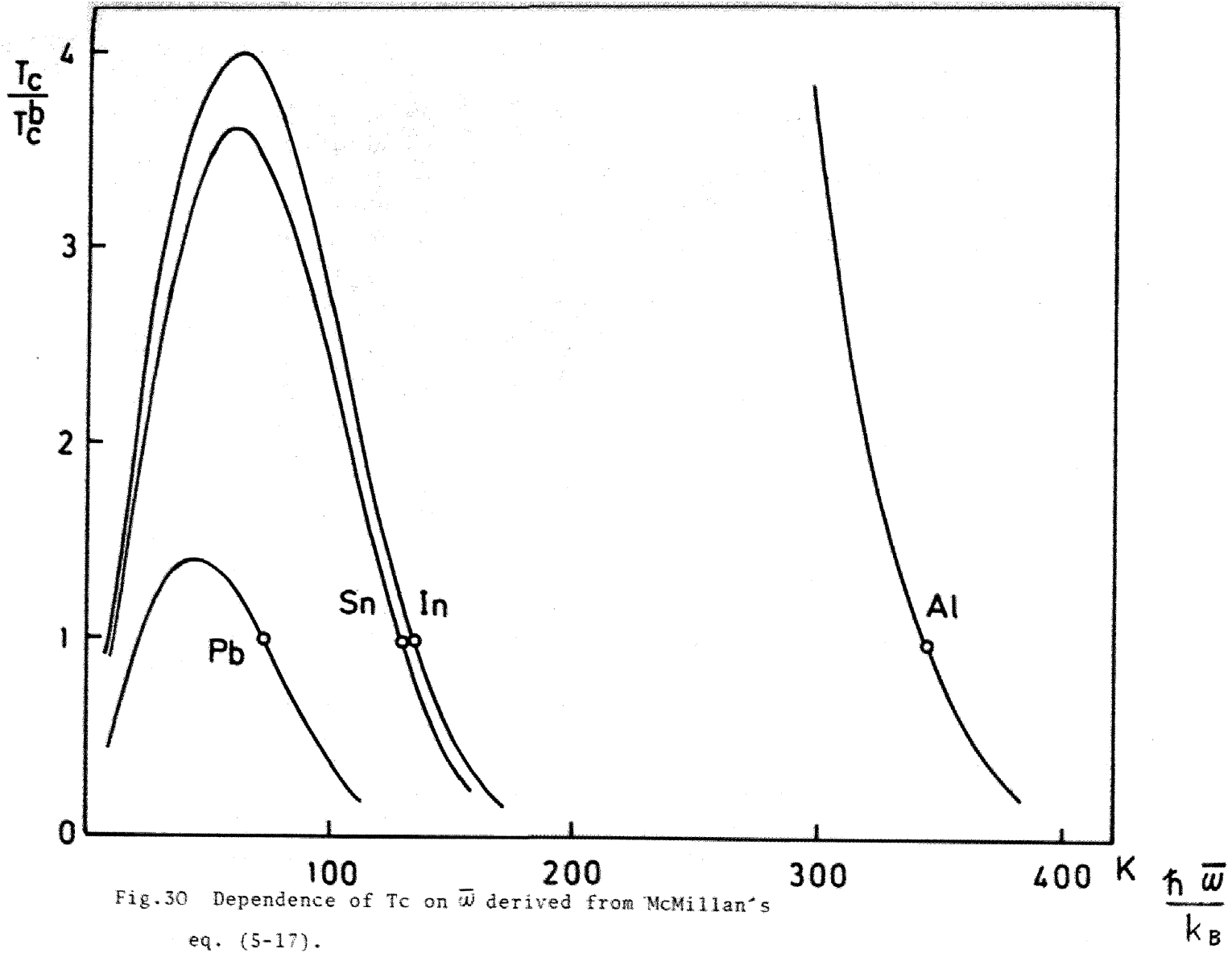


Fig.30 Dependence of T_c on $\bar{\omega}$ derived from McMillan's eq. (5-17).

T_0 の膜厚依存性は全く異なっているにもかかわらず、二つのパラメーターの値の選び方によって計算値を実験値と一致させることができているのはパラメーターを用いた議論として当然であろうが、逆にこの議論では選んだパラメーターの値の物理的な由来が分からないという不満足な点があることを示している。すなわち微粒子あるいは薄膜にした場合なんらかの原因で格子がソフト化するとしているのであるが、Watson はその原因については明確に述べていない。またこれらの実験ではガラスの下地などの影響が入っている可能性があるが、その効果も含めた意味で二つのパラメーターの値を選んだことになっているのかもしれない。

以下では実験値に合わせるようなパラメーターを導入せず簡単なモデルを用いて微粒子の格子振動の変化を評価し、それによる T_0 の変化が実験値を比較的よく再現することを示そう。振動数 ω の平均値を計算するためにアインシュタイン・モデルを用いる。Fig. 31 に模型的に示すように表面層の原子では近接原子の数が少くなっている。いま注目する原子に対して、最近接原子との間に働く力の場（力の異方性を無視する）を平均したポテンシャルを考えると、表面原子のアインシュタイン振動数 ω_s は次式で与えられることになる。

$$\omega_s = \left(\frac{n_s}{n_0} \right)^{1/2} \omega_0 \quad (5-21)$$

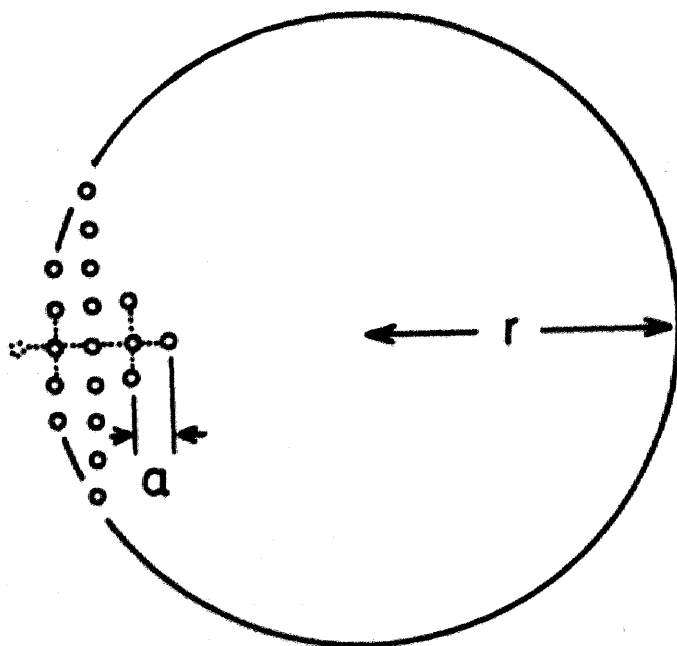


Fig.31 Illustration of the surface atoms and the inner atoms of a fine particle.

ここで ω_0 は試料内部の原子に対するアインシュタイン振動数、 n_0 は内部の原子に対する最近接原子数、 n_s は表面原子に対する最近接原子数である。いま対象にしている Al、In、Pb のなかで Al と Pb はともに面心立方格子であり、In は厳密に言えば正方晶系の面心立方格子であるが a 軸と c 軸の違いは 10% であって、最近接原子数 n_0 は面心立方格子と同じである。したがって $n_0 = 12$ であって、 n_s は平均として 8 程度である。 ω の代数平均 $\bar{\omega}$ は結局次式で与えることができる。

$$\bar{\omega} = x_0 \omega_0 + x_s \omega_s \quad (5-22)$$

ここで x_0 は内部の原子の割合で、 x_s は表面原子の割合である。このモデルは非常に簡単であるが、原子 500 個程度から成る微粒子に対する数値計算の結果を良く再現することが知られている (D-3)。本研究で作製した微粒子の外形は球状であることが電子顕微鏡で確かめられているので、 a を原子間距離、 r を微粒子の半径とすれば、 $x_s = 3a/r$ となる。

(5-18) 式に現れる ω のモーメント、 $\langle \omega \rangle$ 、 $\langle \omega^2 \rangle$ は McMillan (M-1) によって次のように定義されている。

$$\langle \omega \rangle = \frac{\int_0^{\omega_L} d\omega \cdot \alpha^2(\omega) F(\omega)}{\int_0^{\omega_L} \frac{d\omega}{\omega} \cdot \alpha^2(\omega) F(\omega)} \approx \frac{\int_0^{\omega_L} d\omega F(\omega)}{\int_0^{\omega_L} \frac{d\omega}{\omega} F(\omega)} \quad (5-23)$$

$$\langle \omega^2 \rangle = \frac{\int_0^{\omega_L} d\omega \cdot \omega \alpha^2(\omega) F(\omega)}{\int_0^{\omega_L} \frac{d\omega}{\omega} \cdot \alpha^2(\omega) F(\omega)} \approx \frac{\int_0^{\omega_L} d\omega \cdot \omega F(\omega)}{\int_0^{\omega_L} \frac{d\omega}{\omega} \cdot F(\omega)} \quad (5-24)$$

ここで $\alpha^2(\omega)$ は電子-格子相互作用の平均、 $F(\omega)$ は格子振動の状態密度である。(5-23)、(5-24)式の最後の等号では、格子振動スペクトル全体にわたって $\alpha^2(\omega)$ が一定という近似を用いているが、これは McMillan の数値計算でも仮定されている近似である。ここでアインシュタイン・モデルを用いれば ω のモーメントは次式で与えられる。

$$\langle \omega \rangle = \frac{1}{x_0 \frac{1}{\omega_0} + x_s \frac{1}{\omega_s}} \quad (5-25)$$

$$\langle \omega^2 \rangle = \frac{x_0 \omega_0 + x_s \omega_s}{x_0 \frac{1}{\omega_0} + x_s \frac{1}{\omega_s}} \quad (5-26)$$

(5-21) で $n_0 = 12$ 、 $n_s = 8$ をとり、(5-25)、(5-26) 式で $x_s = 3a/r$ として (5-18) 式に代入し、(5-19) 式の分子が一定とおけることに注意すると最終的に

$$\frac{T_c}{T_c^b} = \frac{1}{1 + 0.674 \frac{a}{r}} \times \exp \left[\frac{1.04 (1 + \lambda^b)}{\lambda^b - 0.1(1 + 0.62\lambda^b)} - \frac{1.04 (1 + \kappa\lambda^b)}{\kappa\lambda^b - 0.1(1 + 0.62\kappa\lambda^b)} \right] \quad (5-27)$$

$$\kappa = \frac{1 + 0.674 \frac{a}{r}}{1 - 0.551 \frac{a}{r}} \quad (5-28)$$

の関係が得られる。ここで λ^b は bulk の物質の電子—格子相互作用係数である。不活性ガス中蒸発法によって作られた金属微粒子の格子定数は有効数字三けたの範囲内で bulk の試料と違いはないことが知られているので (K-4)、Table 4 に示す a の値 (P-4) と λ^b の値 (M-1) を (5-27)、(5-28) 式に代入して T_c の粒径依存性を求めた計算曲線が Fig. 32 である。計算曲線は T_c の粒径依存性についても、物質による上昇の程度の違いについても、用いた近似の粗さにもかかわらず定量的にもかなり良い一致を示している。実験と一致させるようなパラメーターを全く使っていないことを考え合わせると上記の機構が微粒子における T_c の上昇の主要

	Pb	In	Al
$a(\text{\AA})$	3.5	3.3	2.9
λb	1.12	0.75	0.38

Table 4 Parameters used in the calculation based on the Einstein model.

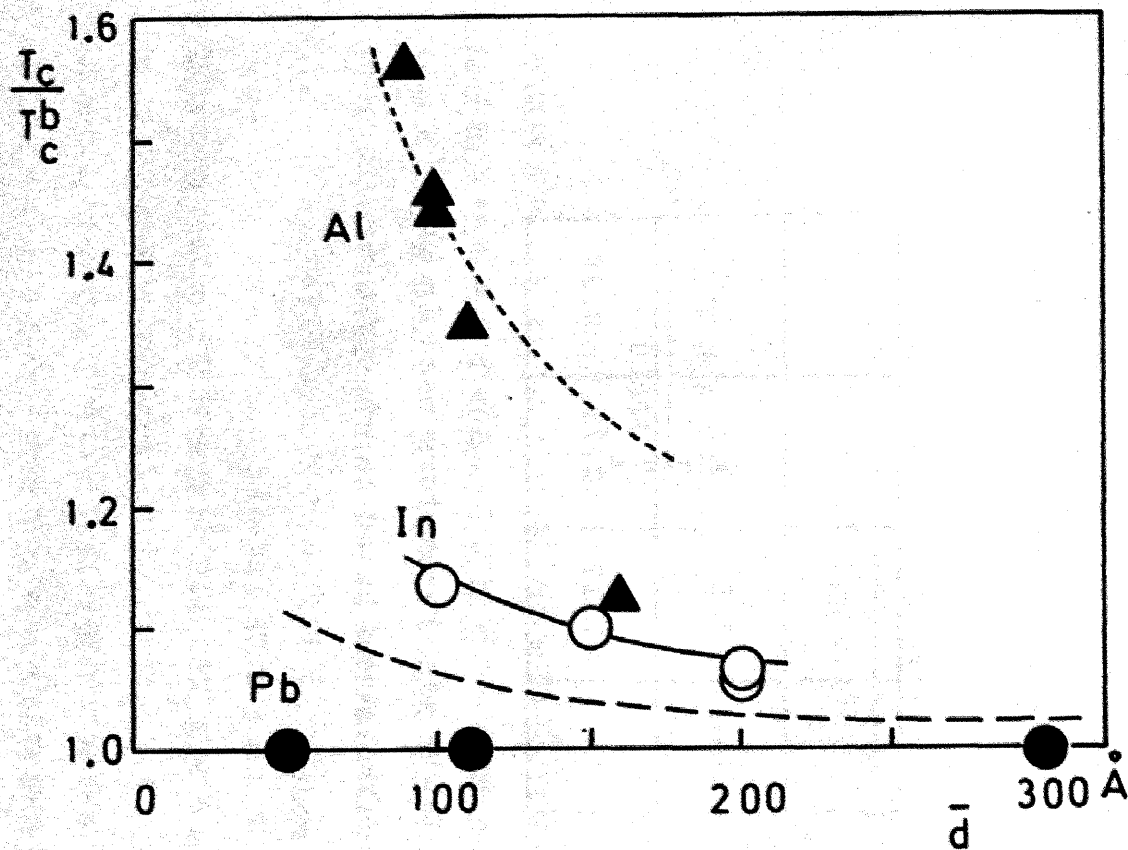


Fig.32 T_c as a function of average diameter \bar{d} . Experimental results: (▲) Al, (○) In, (●) Pb. T_c^b values used for normalization: Al, 1.16K; In, 3.40K; Pb, 7.19K. Calculated curves: (----) Al; (—) In; (---) Pb.

な原因となっていると考えてよいであろう。

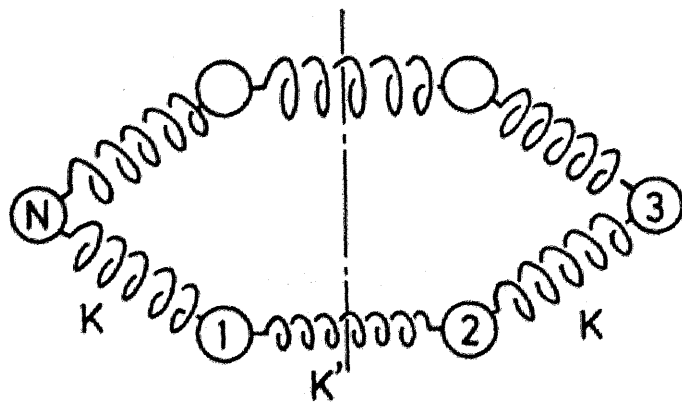
Pb の場合測定値と計算曲線の不一致が比較的大きいが、Pb は典型的な強結合超伝導体のひとつで、このことが不一致に関係しているものと思われる。Garland ら (G-8) は McMillan の式 (5-18) をさらに拡張して格子振動の状態密度の広がりの効果を取り入れ、Pb などの強結合超伝導体の性質をさらによく再現する表式を得た。微粒子の場合にもこの式を用いることによって実験と理論の一致はさらに改善される可能性があるが、そのためには平均振動数の他に微粒子の格子振動の状態密度の広がりに関する知見を得る必要がある。残念ながら、ここで用いたアインシュタイン・モデルの状態密度は ω_0 と ω_s の二か所に δ -関数のピークを持つだけであって、このような精密な議論をする段階では不適当なモデルとなる。

以上は単純なアインシュタイン・モデルに基づいた議論であり、このモデルは平均振動数の変化を求めるといふ観点からすれば第一近似として有効であろう。ただし、格子振動の変化の様子をさらに詳しく見ようとした場合、このモデルは表面層の原子の振動数のみが内部の原子より低周波側にずれてソフト化することを意味しているように見えるかもしれない。しかしこのモデルはこのようないくつかの詳しい議論をするには粗すぎる近似であろう。格子は互にバネでつながれた振動子 (coupled oscillator) であって、ソフト化の影響は内部にも及んでいると考えら

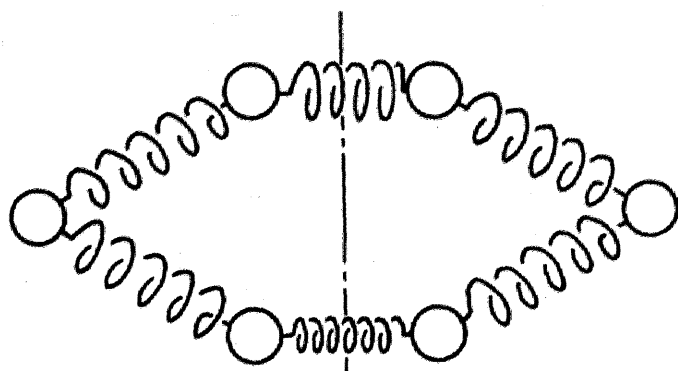
れる。このような効果を詳しく議論するためには、つながった原子に対する運動方程式を表面での正しい境界条件のもとで解かなければならない。しかし数万個の原子を含む微粒子についてこの方程式を厳密に解くことは困難である。ここでは簡単のため自由端を持つ一次元鎖に対する振動数の分散関係を近似としてとり、それに基づいて上述のインシュタイン・モデルと同様微粒子では格子振動が低周波側にずれることを定性的に示そう。モデルは Fig. 33 (a) に示すような摂動のない状態 ($k'=k$) では周期的境界条件を満足し、摂動として一か所のバネ定数だけを変化させて k' とした一次元鎖である。最終的には $k' \rightarrow 0$ として自由端に対する解を得る。この一次元鎖に対する基準振動は対称性からまず次の二種類に分けることができる。すなわち Fig. 32 (b) に示す、バネ定数 k' の部分に対して対称であるような基準振動と、(c) に示す反対称であるような基準振動の二種類である。明らかに前者は一か所のバネ定数の異常によってその振動数は完全結晶 ($k'=k$) の振動数からずれるが、後者は完全結晶の振動数と同じである。

このモデルに対してその基準振動数を与える永年方程式は次式で与えられる。この手続きの詳細に関しては Appendix A を参照されたい。

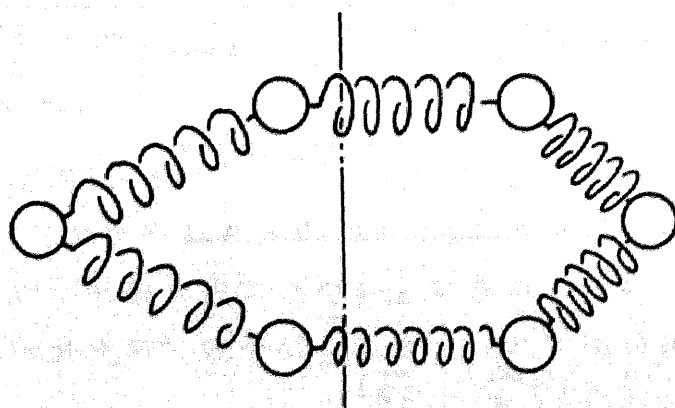
Fig.33 Model of the one-dimensional linear chain with a spring defect.



(a)



(b)



(c)

$$\frac{k' - k}{NM} \sum_{n=-\frac{N}{2}+1}^{\frac{N}{2}} \frac{1 - e^{i\frac{2\pi n}{N}}}{\omega_n^2 - \omega^2} = -\frac{1}{2} \quad (5-29)$$

$$\omega_n = 2 \sqrt{\frac{k}{M}} \sin \frac{\pi n}{N} \quad (5-30)$$

(5-30) 式を (5-29) 式に代入し

$$\omega = 2 \sqrt{\frac{k}{M}} x \quad (5-31)$$

と置き換えると、

$$\frac{k - k'}{2kN} \sum_{n=-\frac{N}{2}+1}^{\frac{N}{2}} \frac{1 - e^{i\frac{2\pi n}{N}}}{\sin^2 \frac{\pi n}{N} - x^2} = 1$$

あるいは

$$\sum_{n=1}^{\frac{N}{2}} \frac{\sin^2 \frac{\pi n}{N}}{\sin^2 \frac{\pi n}{N} - x^2} - \frac{1}{2} \frac{1}{1 - x^2} = \frac{kN}{2(k - k')} \quad (5-32)$$

(5-32) 式の解の性質をグラフで調べると Fig. 34 のようになる。明らかに $k' = k$ のときは完全格子の振動数に一致し、 $k' \rightarrow 0$ に近づくにつれて完全格子よりも低周波側に振動数がずれ、いわゆる格子のソフト化がおこる。

$$\sum_{n=1}^N \frac{\sin^2 \frac{\pi n}{N}}{\sin^2 \frac{\pi n}{N} - x^2} = \frac{1}{2} \frac{1}{1-x^2} = \frac{kN}{2(k-k')}$$

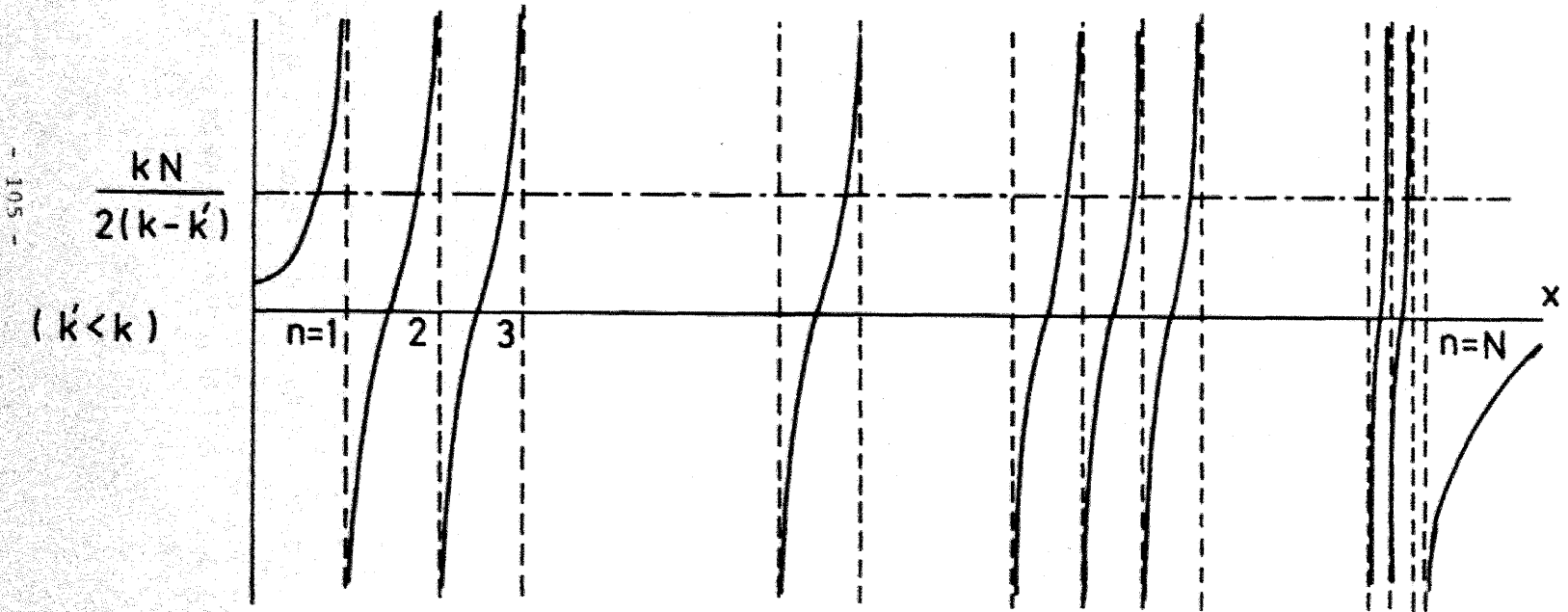


Fig.34 Schematic plot of the summation Σ in eq.(5-31) as a function of frequency x .

先に述べたようにこの解は Fig. 33 (b) の対称な基準振動に対するものであり、反対称の基準振動は完全結晶と同じである。またここで気付くことは、予想されたようにこの一次元鎖モデルでは一か所のバネ定数の異常によって対称な基準振動のすべてが影響を受け、ソフト化していることである。

もう少し定量的に調べるために、(5-32) 式の解析的な解の平均値を求めてみる。Appendix B に示した計算によって (5-32) 式は、 $k' = 0$ の自由端の場合未知数 ω を

$$\omega = 2 \sqrt{\frac{k}{M}} x = 2 \sqrt{\frac{k}{M}} \sin \theta \quad (5-33)$$

と θ で書き換えれば、

$$\cot N\theta = 0 \quad (5-34)$$

と書き直される。すなわち対象な振動モードの振動数は次式で与えられる。

$$\omega = 2\sqrt{\frac{k}{M}} \sin \frac{2s-1}{2N}\pi, \quad s=1, \dots, \frac{N}{2} \quad (5-35)$$

この解は別の方法で得られている解 (M-6) と一致する。一方反対称の振動モードの振動数は完全格子と一致して (5-30) 式で与えられ、

$$\omega = 2\sqrt{\frac{k}{M}} \sin \frac{s\pi}{N}, \quad s = -\frac{N}{2}+1, \dots, -1 \quad (5-36)$$

(5-35)、(5-36) 両式と (5-30) 式を比較すると、周期境界条件を満たす完全格子の振動数のうちの半分のモードは自由端を導入することによって影響を受け、低周波側にずれることが分かる。(5-35)、(5-36) 式で与えられる固有振動数から Appendix C に示した計算によって格子振動スペクトルの代数平均が得られ、

$$\frac{\bar{\omega}_{fp}}{\bar{\omega}_{bulk}} = 1 - 0.85 \frac{a}{r} \quad (5-37)$$

となる。一方先に述べたアインシュタイン・モデルによれば (5-22) 式から

$$\begin{aligned} \frac{\bar{\omega}_{fp}}{\bar{\omega}_{bulk}} &= \frac{x_0 \omega_0 + x_s \omega_s}{\omega_0} \\ &= 1 - 0.55 \frac{a}{r} \end{aligned} \quad (5-38)$$

が得られる。(5-37) 式はその基礎になっている運動方程式が自由端を持つ一次元鎖に対するものであって、実際の微粒子に対応させるには近似が粗すぎるが、予想されたように微粒子では振動数の平均値が小さくなるとい

う定性的な傾向は (5-38) 式と一致している。

Fig. 32に示された、物質による T_c の上昇の程度の差異は主として bulk での電子-格子相互作用係数 λ^b の相違によっている。このことは、(5-18) 式に基づいて λ を変数とした際に得られる T_c の最高値に対する近似式から T_c^{\max}/T_c^b を計算して比較することによって理解できる。McMillan (M-1) によれば

$$\frac{T_c^{\max}}{T_c^b} = \left(\frac{\lambda^b}{2}\right)^{1/2} e^{\left(-\frac{1}{2} + \frac{1}{\lambda^b}\right)} \quad (5-39)$$

である。Table 4 に示した λ^b の値を代入すれば

$$\frac{T_c^{\max}}{T_c^b} = \begin{cases} 3.7 \text{ (Al)} \\ 1.5 \text{ (In)} \\ 1.1 \text{ (Pb)} \end{cases}$$

であって、この大きさの順序は実験で得られた T_c の上昇の順序に等しい。この事情は Fig. 30 にも現れていて、このグラフで bulk に対応する点は白丸で表されており、その点でデバイ温度 ($\propto \bar{\omega}$) を変化させた時の曲線の傾きが T_c の上昇の程度に対応するが、その大きさの順序はやはり実際の T_c の上昇の順序に対応している。

第6章 結論

この研究は、できるだけ自由な表面を持つ金属微粒子を製作し、それを試料として超伝導遷移温度 T_c を測定し、微粒子固有の性質が T_c にどのような影響を与えるかを調べることを目的とした。この目的を満足する試料を得るために不活性ガス中蒸発法を採用し、磁化率測定用の試料を得るのに適した微粒子作製装置を設計、製作した。第2章ではこの作製装置および微粒子作製法について述べ、また得られた微粒子試料の粒径決定法、粒径分布について述べた。微粒子試料作製に際しては粒径分布を狭くするためにヒーターに絶縁物をコートするなど加熱法に注意し、また定常的な蒸発状態で生成した微粒子のみを捕集するためのシャッターを設けるなどの工夫を加えた。加熱ヒーターの絶縁に用いたアルミナ・コーティングあるいはペリリア・ルツボはまた試料金属とヒーター材料との反応を避けるためにも有効であった。また微粒子表面をできるだけ汚さぬため空気に触れさせることなく微粒子を捕集するようにし、所期の条件を満足する試料を得た。第3章では超伝導の測定のための磁化率測定装置、電気抵抗測定装置、およびクライオスタットについて述べた。第2章で述べた方法によって得られる微粒子の量は数 10 mg と少量であるので、この研究で採用した交流ブリッジ法で磁化率を測定するにはこの測

定法で得られる最高の感度が要求される。高利得の増幅器とオシロスコープの並用によって必要な感度を得て、磁化率の温度変化を感度よく測定した。第4章では磁化率および電気抵抗の測定結果について述べた。測定結果から微粒子では一般に T_c が bulk に比べて上昇し、その上昇の割合は Al、In の順に著しく、Sn は In と同程度であって、Pb の T_c は bulk とほとんど変わらないことが明らかとなった。第5章では微粒子の T_c に影響を及ぼすと考えられる種々の要因について検討を加えた。そして実験結果に現れている T_c の上昇は、表面原子の占める割合の増加による格子振動のソフト化からくると考えるのが最も妥当であり、簡単なアインシュタイン・モデルに基づいて得られる平均格子振動数から導かれた T_c の計算値が測定値を半定量的によく再現することが示された。

このように、不活性ガス中蒸発法によって作られた、表面の自由な微粒子の T_c は一般に上昇することが実験により確められ、その主要な原因は表面原子の占める割合の増加による格子振動のソフト化であると結論できる。蒸着薄膜について報告されている T_c の上昇の傾向もこの微粒子で見られた傾向と定性的に一致していることから、薄膜では下地の影響などの複雑な要因はあるものの、 T_c の上昇の主要な原因は同様に表面原子の割合の増大による格子振動のソフト化であると言ってよいであろう。このような格子振動のソフト化による T_c の上昇には限

度があることは McMillan の式から予想され、その様子は Fig. 30 および (5-39) 式に示されている。電子-格子相互作用係数 λ の大きい強結合超伝導体は一般に高い T_c を持つが、到達し得る T_c の最高値は bulk の遷移温度 T_c^b の 2 倍以下であって、しかもあまり格子の振動数が低くなると格子の不安定が生じて結晶構造の変態が起きることも予想されている。したがって通常の電子-格子相互作用による限り、 T_c が途方もなく高い超伝導体は望めないと言えそうである。

通常の電子-格子相互作用によらない超伝導の機構は側鎖のある高分子などいくつか提案されているが、Ginzburg の示唆した表面超伝導もそれに近いものである。本研究ではまず微粒子の特性を明らかにするためできるだけ表面が自由な微粒子を対象としたのであるが、逆に微粒子の表面に積極的にある種のコーティングを施して、コーティングした物質の中の素励起と電子の相互作用による新しい電子間の実効的な引力メカニズムを導入する可能性が考えられる。そのような効果をねらって表面を酸化させた薄膜についての測定があるが、先に述べたように定性的な傾向は本研究の結果と一致しており、特にコーティングの効果によって T_c が著るしく上昇しているとは言えない。この効果が重要となるためには電子の波動関数がコーティング層までしみ出すことが多分重要であって、その条件を満たすようにした実験は興味深いものと考えられる。また本研究ではできるだけ自由な表

面を得ようとしたために微粒子間の電気伝導が避けられなかったが、電氣的に孤立した微粒子の超伝導も超伝導が存在し得る最小の試料の大きさやゆらぎの問題と関連して重要な問題であろう。

謝 辞

本研究を行なうにあたってご指導頂いた野口精一郎先生、岩間義郎先生に心から感謝いたします。また上田良二先生、和田伸彦氏、八谷繁樹氏には微粒子試料作製に関する新しい研究の成果を教えて頂き、有益な助言を頂きました。そして本研究に先立って超伝導微粒子膜に関する研究を行なっておられた藤田哲雄氏、大島和成氏には電気抵抗測定装置を使用させて頂き、また有益な討論をして頂きました。上記の方々に深く感謝の意を表します。

平野誠一氏はじめ応物工作室の皆様には微粒子作製装置およびクライオスタットの設計に有益な助言を頂き、精密な工作をして頂きました。電子顕微鏡写真の撮影はお忙しいところを稲垣松美氏にお願いいたしました。また実験を進めるにあたって林昭二氏、杉浦英雄氏、宮田裕之氏はじめ第 5 講座の皆様のご協力を得ました。とくに本論文の Appendix A の計算は杉浦英雄氏によるところが大きいことをここに記します。また磁化率測定に用いた標準相互誘導器は電気計器検定所（東京）のご好意によって借用したものです。本論文の原稿や図の清書には北島久代嬢、菅沼幹裕氏、広瀬美治氏、山田武氏のご協力を得ました。以上厚くお礼申し上げます。

Appendix A パネ定数が一ヶ所だけ
異なった一次元鎖の格子振動を与え
る永年方程式の導出

完全結晶に対する格子振動の解をもとにして不完全結晶の基準振動を求める方法として、グリーン関数を用いる方法 (H-2) がある。ここではその定式化に基づいて表記の永年方程式を導く。Harrison (H-2) の定式化で、見やすくするために変位ベクトルと分極ベクトルのデカルト座標をあらわに記述して、グリーン関数を

$$\sum_{j\beta} \left(\frac{W_{i\alpha, j\beta}}{M_i} - \omega^2 \delta_{i\alpha, j\beta} \right) G_{j\beta, k\gamma} = \delta_{i\alpha, j\beta}$$

を満足する関数として定義すれば、対角化すべき運動方程式が次式で与えられることは容易に導かれる。

$$\delta r_{k\alpha} + \sum_{\substack{j\gamma \\ \vec{q}}} \frac{s_{\alpha}(\vec{q}) e^{i\vec{q}(\vec{r}_k - \vec{r}_j)} (\omega_{\vec{q}}^2 - \omega^2) N}{(\omega_{\vec{q}}^2 - \omega^2) N} C_{i\beta, j\gamma} s_{\beta}^*(\vec{q}) \delta r_{j\gamma} = 0, \quad (\text{A-1})$$

$$C_{i\beta, j\gamma} \equiv \frac{\delta W_{i\beta, j\gamma}}{M_i} - \omega^2 \frac{\delta M_i}{M_i} \delta_{ij}. \quad (\text{A-2})$$

ここで i, j は原子の番号を表し、 \vec{r}_k, \vec{r}_i は原子の位置ベクトル、 $\delta\vec{r}_k, \delta\vec{r}_j$ は原子の変位を表す。 α, β, γ はデカルト座標を指定し、変位ベクトルは

$$\delta\vec{r} \equiv (\delta r_1, \delta r_2, \delta r_3) \equiv (\delta x, \delta y, \delta z),$$

分極ベクトルは

$\vec{S}(\vec{q}) \equiv (S_1(\vec{q}), S_2(\vec{q}), S_3(\vec{q})) \equiv (S_x(\vec{q}), S_y(\vec{q}), S_z(\vec{q}))$ である。 \vec{q} は格子振動の波数ベクトル、 ω_q は完全格子の振動数、 ω は求める不完全格子の振動数である。 M_1 は完全格子の 1 原子の質量、 δM_1 は不完全格子の 1 原子の質量から M_1 を差し引いたものである。 N は全原子数である。 $\delta W_{i\beta, j\gamma}$ は、不完全格子で 1 原子の β 方向の変位 $\delta r_{i\beta}$ と j 原子の γ 方向の変位 $\delta r_{j\gamma}$ との間に働く力のバネ定数の完全格子からのずれである。一次元では $\alpha = \beta = \gamma = 1$ のみが残る、

$$\delta x_k + \sum_{ij} \frac{S_x(q) e^{iq(x_k - x_i)}}{(\omega_q^2 - \omega^2)N} C_{ij} S_x^*(q) \delta x_j = 0,$$

であるが、一次元の分極ベクトルは $S_x S_x^* = 1$ を満足するから

$$\delta x_k + \sum_{ij} \frac{e^{iq(x_k - x_i)}}{(\omega_q^2 - \omega^2)N} C_{ij} \delta x_j = 0, \quad (A-1')$$

$$C_{ij} \equiv \frac{\delta W_{ij}}{M_i} - \omega^2 \frac{\delta M_i}{M_i} \delta_{ij} . \quad (\text{A-2}')$$

ここで行列

$$M_{kj}(\omega^2) \equiv \sum \frac{e^{iq(x_k - x_i)}}{iq(\omega_q^2 - \omega^2)N} C_{ij} , \quad (\text{A-3})$$

を定義すれば (A-1') 式は

$$\sum_j \{ M_{kj}(\omega^2) + \delta_{kj} \} \delta x_j = 0 , \quad (\text{A-4})$$

となり、不完全格子の基準振動数 ω を決定する永年方程式は次式で与えられる。

$$\begin{vmatrix} M_{11} + 1 & & & & & \\ & M_{22} + 1 & & & & \\ & & \ddots & & & \\ & & & M_{jk} & & \\ & & & & M_{jj} + 1 & \\ & & & & & \ddots & \\ & & & & & & & M_{lj} \end{vmatrix} = 0 . \quad (\text{A-5})$$

いま Fig. 32 (a) に示したモデルについて C_{ij} 、したがって M_{ki} を求めよう。(A-2') 式で $\delta M_i = 0$, $M_i = M$ であり、

$$C_{ij} = \frac{\delta W_{ij}}{M} = \begin{pmatrix} \frac{k' - k}{M} & \frac{k - k'}{M} & & 0 \\ \frac{k - k'}{M} & \frac{k' - k}{M} & & 0 \\ & & \ddots & \\ & & & 0 & & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A-6})$$

となる。これを (A-3) 式に代入して、

$$\begin{aligned}
 M_{11} &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{e^{i\mathbf{q}(x_1-x_1)}}{(\omega_{\mathbf{q}}^2 - \omega^2)} C_{11} + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{e^{i\mathbf{q}(x_1-x_2)}}{(\omega_{\mathbf{q}}^2 - \omega^2)} C_{21} \\
 &= \frac{k'-k}{NM} \sum_{\mathbf{q}} \left\{ \frac{1}{\omega_{\mathbf{q}}^2 - \omega^2} - \frac{e^{i\mathbf{j}(x_1-x_2)}}{\omega_{\mathbf{q}}^2 - \omega^2} \right\} \\
 &\equiv m
 \end{aligned}$$

$$M_{12} = -m. \quad (\text{A-7})$$

同様の計算を行なって $\omega_{-\mathbf{q}}^2 = \omega_{\mathbf{q}}^2$ に注意すると

$$M_{21} = -m, \quad M_{22} = m, \quad (\text{A-8})$$

が容易に得られる。

また $j \geq 3$ に対して $C_{1j} = 0$ であるから

$$M_{ij} = 0 \quad (j \geq 3). \quad (\text{A-9})$$

(A-7)、(A-8)、(A-9) 式を (A-5) 式に代入すれば

$$\left| \begin{array}{cc|ccc}
 m+1 & -m & & & \\
 -m & m+1 & & & \\
 \hline
 M_{31} & M_{32} & 1 & & \\
 M_{41} & \cdot & & 1 & \\
 \cdot & \cdot & 0 & & 1
 \end{array} \right| = 0$$

が得られ、したがって

$$m = -\frac{1}{2} \quad (\text{A-10})$$

が ω を決定する方程式である。

m は (A-7) 式で定義されているが、

$$x_1 - x_2 = a \quad (a \text{ は原子間距離}) \quad (\text{A-11})$$

であって、一次元鎖完全格子の基準振動数はよく知られているように、

$$\omega_q = 2\sqrt{\frac{k}{M}} \sin \frac{qa}{2} = 2\sqrt{\frac{k}{M}} \sin \frac{\pi n}{N} \equiv \omega_n' \quad (\text{A-12})$$

$$q = \frac{2\pi}{Na} n, \quad n = -\frac{N}{2} + 1, \dots, \frac{N}{2},$$

で与えられるから、(A-11) ~ (A-13) 式を (A-7) 式に代入して

$$m = \frac{k'-k}{NM} \sum_{n=-\frac{N}{2}+1}^{\frac{N}{2}} \frac{1 - e^{i\frac{2\pi}{N}n}}{\omega_n'^2 - \omega^2}, \quad (\text{A-14})$$

が得られる。したがって永年方程式 (A-10) は結局

$$\frac{k'-k}{NM} \sum_{n=-\frac{N}{2}+1}^{\frac{N}{2}} \frac{1 - e^{i\frac{2\pi}{N}n}}{\omega_n'^2 - \omega^2} = -\frac{1}{2}, \quad (\text{A-15})$$

となる。

以上の計算は杉浦が修士論文 (S-11) で示したものに修正を加えたものである。

Appendix B 自由端を持つ一次元鎖
 に対する永年方程式 (5-31) の解析
 的な解

自由端を持つ一次元鎖では $k' = 0$ であって、この場合
 (5-32) 式は

$$\sum_{n=1}^{\frac{N}{2}} \frac{\sin^2 \frac{2\pi n}{N}}{\sin^2 \frac{\pi n}{N} - x^2} - \frac{1}{2} \frac{1}{1-x^2} = \frac{N}{2}, \quad (\text{B-1})$$

となる。 $x = \sin \theta$ と置き換え、 $\sum_{n=1}^{\frac{N}{2}} 1 = \frac{N}{2}$ に注意すれば

$$\sum_{n=1}^{\frac{N}{2}} \frac{\sin^2 \theta}{\sin^2 \frac{\pi n}{N} - \sin^2 \theta} - \frac{1}{2 \cos^2 \theta} = 0. \quad (\text{B-2})$$

両辺に $2 \cos \theta / \sin \theta$ をかけて

$$\sum_{n=1}^{\frac{N}{2}} \frac{2 \sin \theta \cos \theta}{\sin^2 \frac{\pi n}{N} - \sin^2 \theta} - \frac{1}{\sin \theta \cos \theta} = 0. \quad (\text{B-3})$$

変形すると

$$\begin{aligned} (\text{B-3}) \text{ 式の左辺} &= - \frac{\partial}{\partial \theta} \log \prod_{n=1}^{\frac{N}{2}} \left(\sin^2 \frac{\pi n}{N} - \sin^2 \theta \right) \\ &\quad - \frac{1}{\sin \theta \cos \theta} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= - \frac{\partial}{\partial \theta} \log \left[(\sin^2 \frac{\pi}{2} - \sin^2 \theta) \prod_{n=1}^{\frac{N}{2}-1} (\sin^2 \frac{\pi n}{N} - \sin^2 \theta) \right] \\
&\quad - \frac{1}{\sin \theta \cos \theta}
\end{aligned}
\tag{B-4}$$

ところが

$$\prod_{r=1}^{n-1} \left[\sin^2 \frac{r\pi}{2n} - \sin^2 x \right] = \frac{\sin 2nx}{2^{2n-2} \sin 2x},
\tag{B-5}$$

であるから (M-7) 、

$$\begin{aligned}
\text{(B-3) 式の左辺} &= - \frac{\partial}{\partial \theta} \log \left[\cos^2 \theta \frac{\sin(N\theta)}{2^{N-2} \sin(2\theta)} \right] \\
&\quad - \frac{1}{\sin \theta \cos \theta} \\
&= - \frac{\partial}{\partial \theta} [\log(\cos \theta) + \log(\sin N\theta) - \log(\sin \theta) \\
&\quad - (N-1) \log 2] - \frac{1}{\sin \theta \cos \theta} \\
&= - \frac{N \cos(N\theta)}{\sin(N\theta)}
\end{aligned}$$

と変形される。したがって (B-3) 式は

$$\frac{\cos(N\theta)}{\sin(N\theta)} = \cot(N\theta) = 0,
\tag{B-6}$$

に帰着し、この解は

$$\theta = \frac{(2S-1)}{2N} \pi \quad (B-7)$$

で与えられる。

Appendix C 自由端を持つ格子の
振動数の平均値

振動数は (5-35)、(5-36) 両式で与えられる。微粒子に対応させるためには波数ベクトル q に三次元の自由度を許す必要があり、振動数の平均値を求める際にそれを考慮しなければならない。 $\sum_{\mathbf{q}} = \{(Na)^2 / (2\pi)^2\} 4\pi q^2 \sum_{\mathbf{q}}$ であることに注意すると、 N が偶数の場合振動数の和は

$$\sum_{\mathbf{s}} \frac{\omega_{\mathbf{s}}}{2\sqrt{\frac{k}{M}}} = \frac{1}{2} \frac{(Na)^2}{(2\pi)^2} \left[\sum_{\mathbf{q}} 4\pi q^2 \sin\left(\frac{1}{2}qa\right) \right.$$

$$\left. + \sum_{\mathbf{q}'} 4\pi q'^2 |\sin\left(\frac{1}{2}q'a\right)| \right],$$

$$q = \frac{2S-1}{Na} \pi, \quad S = 1, \dots, \frac{N}{2}$$

$$q' = \frac{2S'}{Na} \pi, \quad S' = -1, \dots, -\frac{N}{2} + 1,$$

(C-1)

で与えられる。ここで第一項は自由端を導入することによって変化した振動数からの寄与である。この和は次のようにして計算される。

$$\sum_{\mathbf{s}} \frac{\omega_{\mathbf{s}}}{2\sqrt{\frac{k}{M}}} = -\frac{2N^2}{\pi} \left[\frac{d^2}{d\lambda^2} \sum_{s=1}^{\frac{N}{2}} \sin\left(\frac{2s-1}{2N}\pi\lambda\right) \right]$$

$$+ \frac{d^2}{d\lambda^2} \sum_{s'=1}^{\frac{N}{2}-1} \sin\left(\frac{s'\pi}{N}\lambda\right) \Big|_{\lambda=1}$$

$$= -\frac{2N^2}{\pi} \left[\operatorname{Im} \frac{d^2}{d\lambda^2} \sum_{s=1}^{\frac{N}{2}} e^{i\frac{(2s-1)\pi}{2N}\lambda} + \operatorname{Im} \frac{d^2}{d\lambda^2} \sum_{s'=1}^{\frac{N}{2}-1} e^{i\frac{s'\pi}{N}\lambda} \right]_{\lambda=1}$$

$$= -\frac{2N^2}{\pi} \left[\operatorname{Im} \frac{d^2}{d\lambda^2} \frac{e^{i\frac{\pi}{2N}\lambda} - e^{i\left(\frac{\pi}{2N} + \frac{\pi}{2}\right)\lambda}}{1 - e^{i\frac{\pi}{N}\lambda}} \right. \\ \left. + \operatorname{Im} \frac{d^2}{d\lambda^2} \frac{e^{i\frac{\pi}{N}\lambda} - e^{i\frac{\pi}{2}\lambda}}{1 - e^{i\frac{\pi}{N}\lambda}} \right]_{\lambda=1}$$

$$= -\frac{2N^2}{\pi} \left[\frac{-\frac{\pi^2}{8N^2}}{\sin\frac{\pi}{2N}} \right. \\ \left. + \frac{\frac{\pi^2}{2N^2} \sin\frac{\pi}{2N} - \left(\frac{\pi^2}{2N^2} + \frac{\pi^2}{4N}\right) \cos\frac{\pi}{2N}}{\left(\sin\frac{\pi}{2N}\right)^2} \right. \\ \left. + \frac{\frac{\pi^2}{4N^2} \cos\frac{\pi}{2N} + \frac{\pi^2}{4N^2} \sin\frac{\pi}{N}}{\left(\sin\frac{\pi}{2N}\right)^3} \right]$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{-\frac{\pi^2}{2N^2} \cos \frac{\pi}{2N} + \frac{\pi^2}{8} \sin \frac{\pi}{2N}}{\sin \frac{\pi}{2N}} \\
& + \frac{\frac{3\pi^2}{4N^2} \sin \frac{\pi}{N} - \frac{\pi^2}{4N} - \frac{\pi^2}{4N^2}}{(\sin \frac{\pi}{2N})^2} \\
& + \frac{\frac{\pi^2}{4N^2} \cos \frac{3\pi}{2N} + \frac{\pi^2}{4N} \sin \frac{\pi}{2N}}{(\sin \frac{\pi}{2N})^3}] \quad (C-2)
\end{aligned}$$

ここで N は十分大きいと考えてよく、 N^2 の項までとれば

$$\Sigma \frac{\omega_s}{2\sqrt{\frac{k}{M}}} = \frac{4}{\pi} \left(1 - \frac{2}{\pi}\right) N^3 - \frac{\pi}{4} N^2 \quad (C-3)$$

N が奇数の場合も振動数の和は

$$\begin{aligned}
\Sigma \frac{\omega_s}{2\sqrt{\frac{k}{M}}} &= -\frac{2N^2}{\pi} \left[\frac{d}{d\lambda^2} \Sigma_{s=1}^{\frac{N-1}{2}} \sin\left(\frac{2s-1}{2N}\pi\lambda\right) \right. \\
&\quad \left. + \frac{d^2}{d\lambda^2} \Sigma_{s=1}^{\frac{N-1}{2}} \sin \frac{s'\pi}{N} \right]_{\lambda=1}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
= & - \frac{2N^2}{\pi} \left[\operatorname{Im} \frac{d^2}{d\lambda^2} \frac{e^{i\frac{\pi}{2N}\lambda} - e^{i\frac{\pi}{2}\lambda}}{1 - e^{i\frac{\pi}{N}\lambda}} \right. \\
& \left. + \operatorname{Im} \frac{d^2}{d\lambda^2} \frac{e^{i\frac{\pi}{N}\lambda} - e^{i(\frac{\pi}{2N} + \frac{\pi}{2})\lambda}}{1 - e^{i\frac{\pi}{N}\lambda}} \right]_{\lambda=1}. \quad (\text{C-4})
\end{aligned}$$

上と同様に N^2 の項までとれば

$$\sum_s \frac{\omega_s}{2\sqrt{\frac{k}{M}}} = \frac{4}{\pi} \left(1 - \frac{2}{\pi} \right) N^3 - \frac{\pi}{4} N^2,$$

であって (C-3) 式と一致することは煩雑な計算ではあるが容易に示される。

したがって振動数の代数平均 $\bar{\omega}$ は次式で与えられる。

$$\frac{\bar{\omega}}{2\sqrt{\frac{k}{M}}} = \frac{\sum_s \frac{\omega_s}{2\sqrt{\frac{k}{M}}}}{\frac{4}{\pi} \left(\frac{N}{2} \right)^3}$$

$$= \frac{24}{\pi^2} \left(1 - \frac{2}{\pi} \right) \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{16 \left(1 - \frac{2}{\pi} \right) N} \right\}. \quad (\text{C-5})$$

bulk の極限、すなわち $N \rightarrow \infty$ を考えると $\{ \}$ の中の第二項は無視でき、第一項が bulk に対する振動数の平均値を与える。 $N/2$ を r/a で置き換えれば、微粒子の

振動数の bulk の振動数に対する比は

$$\begin{aligned}\frac{\bar{\omega}_{\text{f.p.}}}{\bar{\omega}_{\text{bulk}}} &= 1 - \frac{\pi^2}{16 \left(1 - \frac{2}{\pi}\right) N} \\ &= 1 - 0.85 \frac{a}{r} \quad (\text{C} - 6)\end{aligned}$$

で与えられる。

参考文献

- A-1) A. A. Abrikosov: Soviet Physics-JETP 5 (1957)
1174.
- A-2) 相山義道 : 電気学会雑誌 94 (1974) 408.
- A-3) B. Abeles et al.: Phys. Rev. Letters 17 (1966)
632.
- A-4) L. G. Aslamazov and A. I. Larkin: Phys. Letters
26A (1968) 238.
- A-5) A. A. Abrikosov and L. P. Gorkov: Soviet Physics
JETP 12 (1961) 1243.
- A-6) J. Appel: Phys. Rev. Letters 21 (1968) 1164.
- B-1) J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer;
Phys. Rev. 108 (1957) 1175.
- B-2) N. N. Bogoliubov: Soviet Phys. JETP 7 (1958) 41.
- B-3) W. Buckel and R. Hilsch: Z. Phys. 138 (1954)
109.
- B-4) J. P. Gollub, M. R. Beasley, R. S. Newbower and
Tinkham: Phys. Rev. Letters 22 (1969) 1288.
- B-5) J. Bardeen and D. Pines : Phys. Rev. 99 (1955)
1140.
- C-1) Leon N. Cooper: Phys. Rev. 15 (1956) 1189.

- C-2) P. N. Chubov et al.: Soviet Phys. JETP 28
(1969) 389.
- C-3) O. A. E. Churney and J. Shewchun: Canad. J.
Phys. 47 (1969) 1101.
- D-1) 電気試験所編「電気計測器試験技術心得」第2編
- D-2) G. Deutscher and P. G. de Gennes: in "Super-
conductivity" ed. by R. D. Parks (Marcell
Dekker, New York, 1969) vol.2, 1005.
- D-3) J. M. Dickey and A. Paskin: Phys. Rev. B1
(1970) 851.
- E-1) G. M. Eliashberg: Soviet Physics JETP 11
(1960) 696.
- F-1) H. Fröhlich: Phys. Rev. 79 (1950) 845.
- F-2) H. Fröhlich: Proc. Roy. Soc. (London) A215
(1952) 291.
- F-3) T. F. Finnegan et al.: Phys. Rev. B4 (1971)
1487.
- F-4) H. Frohlich: Physica 4 (1937) 406.
- F-5) H. L. Frisch, J.M. Hammersley, and D. J. A.
Welsh: Phys. Rev. 126 (1962) 949.

- F-6) T. Fujita, K. Ohshima and N. Wada: J. Phys. Soc. Japan 27 (1969) 1459.
- F-7) A. Fontaine and F. Meunier: Phys. Kondens. Materie 14 (1972) 119.
- G-1) V. L. Ginzburg and L. D. Landau: JETP (1950) 1064.
- G-2) L. P. Gořkov: Soviet Physics JETP (1958) 505.
- G-3) L. P. Gořkov: Soviet Physics JETP (1959) 1364.
- G-4) V. Ginzburg: Phys. Letters 13 (1964) 101.
- G-5) F. R. Gamble and E. J. Shimshick: Phys. Letters 28A (1968) 25.
- G-6) R. E. Glover: Phys. Letters 25A (1967) 542.
- G-7) J. W. Garland, K. H. Benneman and F. M. Mueller: Phys. Rev. Letters 21 (1968) 1315.
- G-8) J. W. Garland and P. B. Allen: Physica 55 (1971) 669.
- H-1) J. P. Hurault, K. Maki and M. T. Beal-Monod: Phys. Rev. B3 (1971) 762.
- H-2) W. A. Harrison: "Solid State Theory" (McGrawhill, 1970) Chap. IV. p381.
- J-1) B. D. Josephson: Adv. Phys. (1965) 419.

- K-1) 京谷好泰 : 電気学会雑誌 94 (1974) 400.
- K-2) I. S. Khurkhareva: Soviet Physics JETP 16
(1963) 828.
- K-3) R. Kubo: J. Phys. Soc. Japan 17 (1962) 975.
- K-4) 可知祐次、坂東尚周 : 金属物理 10 (1964) 112.
- K-5) 紀本和男 : 日本金属学会会報 12 (1973) 108.
-
- L-1) H. London and F. London: Proc. Roy. Soc.
(London) A149 (1935) 71.
- L-2) F. London: Phys. Rev. 74 (1948) 562.
- L-3) W. A. Little: Phys. Rev. 134 (1964) A1416.
- L-4) N. D. Lang and W. Kohn: Phys. Rev. B1 (1970)
4555.
-
- M-1) W. L. McMillan : Phys. Rev. 167 (1968) 331.
- M-2) K. K. Maňkovskii et al.: Soviet Physics JETP
32 (1971) 404.
- M-3) B. Mühlischlegel, D. J. Scalapino, and
R. Denton: Phys. Rev. B6 (1972) 1767.
- M-4) B. T. Matthias, H. Suhl, and E. Corenzwit:
Phys. Rev. Letters 1 (1958) 92.
- M-5) D. Markowitz: Physics 3 (1967) 199.
- M-6) A. A. Maradudin et al.: Solid State Physics
Suppl. 3 (ed. by Seitz and Turnbull)

"Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation" 2nd ed. (Academic, 1971) Chap. VIII, p438.

M-7) 森口繁一 他：「数学公式 II」岩波全書 229
(岩波書店、1957) p.26.

N-1) Y. Nambu: Phys. Rev. 117 (1960) 648.

P-1) A. B. Pippard: Proc. Roy. Soc. (London) A216
(1953) 547.

P-2) R. H. Parmenter: Phys. Rev. 166 (1968) 392.

P-3) R. D. Parks: in "Superconductivity" ed. by
P. R. Wallace (Gordon and Breach, New York,
1969) vol.2, p625.

P-4) W. B. Pearson: "Handbook of Lattice Spacings
and Structures of Metals" (Pergamon, London,
1958) p124.

R-1) P. L. Richards et al.: Proc. IEER 61 (1973)36.

R-2) A. Rothwarf: Phys. Letters 30A (1969) 55.

S-1) J. R. Schrieffer: "Theory of Superconductivity"
(Benjamin, New York, 1964) Chap.7.

- S-2) 関根泰次、上之園博：電気学会雑誌 94 (1974)
412.
- S-3) H. Suhl, B. T. Matthias, and L. R. Walker:
Phys. Rev. Letters 3 (1959) 552.
- S-4) D. Shoenberg: Proc. Roy. Soc. A175 (1940) 49.
- S-5) M. Strongin et al.: Phys. Rev. B1 (1970) 1078.
- S-6) 島正吾：バイオテク 4 (1973) No.1, 44;
労働の科学 26 (1971) No.6, 36;
総合臨床 20 (1971) No.2, 503.
- S-7) J. Shubert: Scientific American 199 (1958) 27.
- S-8) A. Schmidt: Phys. Rev. 180 (1969) 527.
- S-9) E. A. Shapoval: JETP Letters 5 (1967) 45.
- S-10) 杉浦英雄：昭和48年修士論文。
- T-1) P. Townsend, S. Gregory and R. G. Taylor:
Phys. Rev. B5 (1972) 54.
- T-2) C. Taupin: J. Phys. Chem. Solids 28 (1967) 41.
- T-3) 都築俊夫：日本物理学会誌 25 (1970) 279.
- U-1) 上田良二、紀本和男：応用物理 18 (1949) 76.
- W-1) Y. Wada: Phys. Rev. 135 (1964) A1481.
- W-2) J. H. P. Watson: Phys. Rev. 148 (1966) 223.
- W-3) J. H. P. Watson: Phys. Rev. B2 (1970) 1282.

W-4) G. K. White: "Experimental Techniques in Low-Temperature Physics" 2nd. ed. (Oxford at the Clarendon Press, 1968).

Y-1) 山本充義 : 電気学会雑誌 94 (1974) 392.

Y-2) 八谷繁樹、上田良二 : 応用物理 42 (1973) 1067.

Y-3) S. Yatsuya, S. Kasukabe, and R. Uyeda: Japan, J. Appl. Phys. 12 (1973) 1675.

Z-1) J. E. Zimmerman and A. H. Silver: Phys. Rev. 141 (1966) 367.

Z-2) J. E. Zimmerman: J. Appl. Phys. 42 (1971) 30.

Z-3) H. R. Zeller and I. Giaver: Phys. Rev. 181 (1969) 789.

Z-4) H. R. Zeller and I. Giaver: Physica 55 (1971) 173.