

みは予想されたとおり、水素結合間の距離に一番大きく影響しており  $\text{SeO}_3$  分子の変形は小さかった。この時、加圧によって  $R_{\text{O-O}}$  は単調に減少していくのみであるが  $P \sim 1.5 \text{ GPa}$  あたりで  $R_{\text{O-O}} \sim 2.47 \text{ \AA}$  を通過する。この値は、Ichikawa の分類あるいは、Matsushita, Matsubara の理論によれば、水素の感じているポテンシャルが single minimum となる領域であり、もはや相転移しないことを意味している。この結果は前に提出されている KTS の相図とよく一致しており、同位元素効果はトンネル振動数の変化によるものではなく  $R_{\text{O-O}}$  の変化即ち幾何学的効果を起源にすることが確められた。KTS と類似した物質である  $\text{PbHPO}_4$  (LHP) の相転移についても準備的な実験を行ない、これら幾何学的な効果が一般的な現象であることを議論した。

## 24. Mössbauer 効果及び NMR による Fe-Mn-C マルテンサイト中の炭素の研究

吉松秀格

9%以下の炭素濃度の Fe-C 2元合金は、1100°Cの高温で fcc 構造の安定固溶体である。これを 0°Cに急冷すると無拡散変態（マルテンサイト変態）し、炭素を過飽和に含んだ固溶体である bct 構造のマルテンサイトが得られる。Fe-C 2元合金では、一般に、マルテンサイト変態点（ $M_s$  点）が室温より高いので、急冷後には、マルテンサイトは室温時効を受け過飽和な炭素の析出が起こる。そこで、マンガンを Fe-C 2元合金に添加して  $M_s$  点を室温以下に下げ、液体ヘリウムに入れることにより、フレッシュマルテンサイト形成直後の炭素の位置及び室温時効による炭素の挙動を調べた。

本研究では、Fe-Mn-C 3元合金のマンガン濃度は、約6%に固定し、炭素濃度を 1.9%から 6.4%まで変え、 $^{13}\text{C}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{57}\text{Fe}$  NMR,  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー効果測定を行なった。炭素濃度が 4.9%以上では、 $M_s$  点は 0°C以下なので、室温時効の実験は、4.9%の試料を用いた。同時に、Fe-Mn 2元合金についても、マンガン濃度を 0.59%から 10.6%まで変えて測定した。

その結果、Fe-Mn 2元合金では、第3近接以遠にマンガンを見るマンガンの共鳴周波数は 240 MHz に主共鳴線として存在し、最近接に1個のマンガンを見るマンガンの共鳴周波数は 210 MHz 付近にサテライトとして現れ、マンガン濃度の増加と共に、周波数及びその強度は

増大した。第1近接に1個又は、2個のマンガンを見る鉄の内部磁場は、純鉄の示す内部磁場より、各々7%、14%減少するが、その大きさはマンガン濃度に依存しない。

Fe-Mn-C 3元合金では、マンガンの内部磁場分布はFe-Mn 2元合金とは大きく異なり、180 MHz から 310 MHz までの広い範囲に複数のサテライトが存在する。これは炭素原子により、マンガン核位置での内部磁場が変化したためで、最大で主共鳴線の示す内部磁場より25%も増大する。マルテンサイト中の炭素位置は、四面体格子間位置(Tサイト)と八面体格子間位置(Oサイト)とを、ほぼ1対1の割合で占め、室温時効により、Tサイトの炭素は減少し、Oサイトの炭素は増加する。これより、炭素原子間の相互作用は強く、室温でもOサイトの炭素による規則配列が生じることがわかった。

## 25. $K_2Ba(NO_2)_4$ の凍結された無秩序状態 の秩序化過程

米川友弘

本研究の目的は  $K_2Ba(NO_2)_4$  を用いて誘電体における無秩序相の凍結と、その秩序化過程を時分割X線回折法により研究することである。 $K_2Ba(NO_2)_4$  は  $NO_2$  基の配向に関して無秩序相—部分秩序相—完全秩序相と逐次相転移することが最近わかってきた。磁性体における三角格子の  $CsCoCl_3$  の相転移との類推から誘電体で frustration のある系として注目を浴びている。山田・原田により提唱されたモデルによれば  $NO_2$  基の配向を pseudo spin として取り扱い近接相互作用を導入すると、frustration の系として部分秩序相がうまく説明でき、さらに部分秩序相において相互作用エネルギーを計算すると逆格子空間で  $M'-X$  の相互作用エネルギーが一番低く、しかもこの  $b^*$  軸上ではエネルギー的に縮退していることがわかった。これは実空間で見ると、 $b$  面内での秩序化が起こっても  $b$  面間の秩序パターンが決まらないということに対応しており、本質的に相転移は二次元的であると思われる。一方、二次元磁性体  $Rb_2Co_{1-x}Mg_xF_4$  において、池田は急冷により  $c$  面間でのスピン配列の秩序が無秩序のままに凍結できることを示し、あわせて秩序化過程の研究を行なった。我々はこの実験との類推から  $K_2Ba(NO_2)_4$  においても急冷によって  $b$  面間の秩序が無秩序のまま凍結可能であると予想し実験を行なった。

急冷方法として窒素ガスの吹きつけによる測定温度 ( $T_f$ ) への急冷と、液体窒素をふりかけ