

Jones の密度汎関数法による計算では、 $Z > 6$  で、孤立した原子の方が1次元鎖状分子よりエネルギーが低い。

ところが、このような超強磁場下においては、電子の軌道半径は通常の原子に比べて、 $1/20 \sim 1/200$  倍になっており、相対論的補正であるスピン-軌道相互作用が、大きな寄与をもたらすはずであるが、いままでの計算においては、全く考慮されていない。

我々は、このスピン-軌道相互作用を考慮した原子と鎖状分子のエネルギーを計算することにより、あらためてこれらの安定性を議論する。

### 23. 水素結合型強誘電体のX線による研究

山崎 達夫

水素結合をもつ融電体の中には重水素置換により転移点  $T_c$  が1.5倍近く上昇する、いわゆる同位元素効果を示す物質がある。これらの物質の相転移の機構に関して Slater による  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  の統計理論が発表されて後、水素結合線上でのプロトンの秩序・無秩序相転移が重要と考えられている。一方、同位元素効果は水素が酸素-酸素間の二極小ポテンシャルをトンネル運動する量子効果によると説明された。しかし最近になってトンネルモデルに疑問を示す実験が行なわれ、理論的な検討が必要となっている。従来の理論では重水素置換によって水素結合の距離、水素の存在位置、プロトン間の相互作用など変化しないと仮定しているため、質量のみがトンネル振動数を介して  $T_c$  の上昇に多大な影響を与えている。しかしながら、必ずしもこの仮定が成立していないことが Ichikawa によって指摘され、又、Matsushita, Matsubara により同位元素効果の源が質量の違いによる単純なトンネル効果のみでなく、トンネル運動に起因した酸素間の距離  $R_{\text{O-O}}$  の変化を通しての静的な相互作用の変化(幾何学的同位元素効果)にもよっていることが計算により示された。

我々は今までに  $R_{\text{O-O}}$  が  $T_c$  に密接に関係するとする幾何学的同位元素効果の立場よりトンネル振動数が  $T_c$  に比べて十分に小さいといわれる  $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$  (KTS) を用い  $T_c$  の圧力依存性を調べ、幾何学的効果の定性的な検証を行なった。今回はより定量的な説明を行なうために  $R_{\text{O-O}}$  の圧力変化を直接構造解析により得ることを試みた。実験では試料をダイヤモンドアンビルセルによって加圧し、室温で四軸X線結晶解析装置を用い、最小二乗法によって構造の精密化を行なった。得られた結果で特に注目すべきことは、圧力を加えることによる格子の縮

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