

アルカリ合金の Knight Shift の温度、圧力依存

The Pressure and Temperature Dependence of the
Knight Shift in the Alkali Metal Alloys

榎 屋 広 近
河 野 隆 昌
中 村 末 男

種々の原子濃度比をもった Na—K 合金の中の Na 核の Knight shift と圧力、温度及び濃度との関係が調べられた。

ナトリウムの多い側とカリウムの多い側に固相がある。Na の Knight shift を用いて、この固相の中に夫々三つの相が観測される。

Na の多い側では

最も周波数の高いもの (α_1): その時の温度、圧力に対応する凝固点をもつ液相

中間のもの (β_1): 恐らく Knight shift と濃度との関係を示すグラフの中の液相曲線の延長上に横たわる液相 (過冷却曲線)

最低のもの (γ_1): 恐らく金属 Na に近い固溶体

K の多い側では

最も周波数の高いもの (γ_2): 恐らく γ_1 に対応する固溶体

中間のもの (β_2): β_1 に対応する液相

最低のもの (α_2): 恐らく α_1 に対応する液相

我々の知る限りでは β_1 , γ_2 の二相は新しい相である。

各相における Na の Knight shift の圧力、温度、濃度依存を示せば下の様になる。

	α_1	β_1	γ_1	α_2	β_2	γ_2	L(liquid)
$\frac{I}{K_0} \left(\frac{\partial K}{\partial T} \right)_P$	-19.8×10^{-4}	2.24×10^{-4}	1.72×10^{-4}	14.1×10^{-4}	2.24×10^{-4}	3.59×10^{-4}	2.24×10^{-4}
$\frac{I}{K_0} \left(\frac{\partial K}{\partial C} \right)_{P, T}$	0	0.313	0	0	0.234	0	0.313
$\frac{-I}{K_0} \left(\frac{\partial K}{\partial P} \right)_{T=25^\circ\text{C}}$	-3.75×10^{-6}	4.64×10^{-6}	1.46×10^{-6}	17.7×10^{-6}		11.5×10^{-6}	$\sim 5.05 \times 10^{-6}$

T : °C, C : 原子濃度, P : kg/cm²

1. 序 論

金属中の原子核の NMR の共鳴周波数は核を取り巻く伝導電子のため、それが無いイオン液

中の同じ核の共鳴周波数 ν_0 からずれている。(1) このずれ、即ち Knight shift $\Delta\nu$ は ν_0 に比例する。

$$\Delta\nu = K\nu_0$$

$$\text{ここに } K = \frac{8\pi}{3} \Omega \chi P_F$$

Ω : 一原子当りの体積

χ : 単位体積当りの常磁性帯磁率

$P_F = \langle |\Psi(\mathbf{0})|^2 \rangle_F$: Fermi level にある電子の核の場所における確率密度の平均値。

アルカリ金属における核磁気共鳴線の Knight shift (KS) の圧力依存に関する研究は G. B. Benedek と Kushida⁽²⁾ によってなされている。それによれば Li, Na の KS は圧力の増加に伴い減少し, Rb, Cs の方は増加する。KS の変化の絶対値は Li, Na, Rb, Cs の順に増加する。彼等は, KS と圧力との関係を実測し, 圧縮係数と膨張係数とを用いて $P_F = \langle |\Psi(\mathbf{0})|^2 \rangle_F$ と体積との関係, 並びに P_F の定容温度変化率を求めている。

その後アルカリ合金の KS に関する研究が L. Rimai⁽³⁾ によってなされた。彼は種々原子濃度の Na-K, Na-Rb 合金について Na や Rb の KS, line 幅, relaxation 等を濃度, 温度の函数として調べている。A. Blandin⁽⁴⁾, L. M. Roth⁽⁵⁾ 等は合金の KS の変化の原因を混入原子による伝導電子の散乱によるものとし, 散乱原子を適当な potential でおきかえて理論的に解明している。Rimai の結果を見れば KS は合金の相転移を調べる際, 有力な武器となり得る事がわかる。転移途中の混合相の夫々の核磁気共鳴線が別々に表われ, それ等が温度, 圧力の変化に伴い変化してゆく様子を観察し得るからである。これは他の方法, 例えば電気抵抗法, 冷却曲線法等では望むことの出来ない点である。

我々は Na-K 合金について Na の KS を用いて圧力, 温度の変化に伴う相転移や各混合相の変化の様子を詳しく調べることが出来た。更に液相における KS の圧力, 温度依存度を調べた。

2. 試料及び装置

(1) 試料

Na も K も共に酸化し易い金属であるから処理は窒素気流中か真空中において行なわれる。H 状のガラス管の一脚にノルマルオクタンを入れて氷結しておき, 他方の脚に計量された Na, K を一緒に入れ, 管全体を真空にする。金属部を外から熱して, 液体合金となし, 更に表皮効果を考慮して超音波を用いて 1μ 程度に粉細する。この粉細操作は上記の氷結オクタンを溶かして H 管を傾け, Na-K 合金を覆った後行なわれる。オクタン中には表面清浄剤として, 予め微量のオレイン酸を滴下しておく。一日程度沈澱させ濃厚にしてから試料として用いる。この試料管も H 管の一部に前もって封着しておき, 使用する際に焼き切るようにする。

(2) 周波数及び磁場安定装置

圧力による Na 核の KS の変化は Na の共鳴周波数が 10MC の時, 圧力 10000 kg/cm² に対し 100 サイクル程度のものであるから, 周波数の安定には一サイクル程度のものが要求される。割合から云えば 10^{-7} 程度の安定度が, しかも数時間の間必要であり, 磁場の安定度にも同程度のものが要求される。