

である。但し C は単位体積中の K 及び Na 原子の数を夫々 n_K, n_{Na} としたとき

$$C = \frac{n_K}{n_K + n_{Na}}, \quad (0 \leq C \leq 1) \quad (2)$$

である。

イオン液中の Na 共鳴周波数を ν_0 , Pure metal 中の Na の共鳴周波数を ν_1 , 合金中のそれを ν とすると合金の Knight shift K は

$$K = \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} = \frac{\nu_1 - \nu_0}{\nu_0} + \frac{\Delta\nu}{\nu_0} \quad (3)$$

で定義される。又

$$K_0 = \frac{\nu_1 - \nu_0}{\nu_0} \quad (4)$$

は Pure Na metal の Knight shift で 1.13×10^{-3} である⁽²⁾。これらを用いて(1)式を変形して

$$\frac{I}{K_0} \left(\frac{\partial K}{\partial C} \right)_{P, T} = 0.313 \quad (5)$$

を得る。Rimai⁽³⁾ は同じ量に対して 0.361 なる結果を得ている。

(a) 固体 Na-K 合金

固体に対しては、どの試料に於ても、 Na の三本の signal が観測されるので、その三本の signal に対応する三つの成分が混合しているものと考えられる。 Na の多い固相ではそれらの混合成分を共鳴周波数の高い順に夫々 α_1 相, β_1 相, γ_1 相と呼ぶことにする。又 K の多い固相では今度は周波数の低い順に α_2 相, β_2 相, γ_2 相と呼ぶことにする。実測の結果によれば、 $\alpha_1, \gamma_1, \alpha_2, \gamma_2$ の各相の周波数は温度、圧力が一定であれば、それを含む合金の組成に無関係に一定である事が示された。夫々の相の Na 周波数の Pure Na からのずれは $25^\circ C$, 1 気圧において、次の様な値を取る。(Fig. 2 参照)

$$\alpha_1 \cdots \cdots + (1320 \pm 5) c.p.s., \quad \alpha_2 \cdots \cdots + (2960 \pm 5) c.p.s.$$

$$\gamma_1 \cdots \cdots + (50 \pm 5) c.p.s., \quad \gamma_2 \cdots \cdots + (3323 \pm 5) c.p.s.$$

$$\beta_1 \text{ は } \alpha_1, \gamma_1 \text{ の中間}, \beta_2 \text{ は } \alpha_2, \gamma_2 \text{ の中間}$$

(i) β 相

上の六個の相の中で β_1, β_2 相はその周波数が大体 Fig. 2 の液相曲線の延長上にあるので、それを含む固体の組成に等しい過冷却状態の液相合金であることが推測される。この β_1 相と β_2 相は常圧の下では、 $-5^\circ C$ に温度を下げると消える。一度消えると温度を融点以上に上げないと現われない。この事実は、 β_1, β_2 相が上に述べた液相の過冷却状態であると思わしめる一つの根拠である。

(ii) γ_1 相

γ_1 相の周波数は、Pure Na のそれに殆ど等しいから Pure Na に近い固溶体であることが推測される。

(iii) γ_2 相

γ_2 相は何如なるものであるか不明である。おそらく K にちかい固溶体であろう。

(iv) α 相

Fig. 2 に於て A 点に対応する組成をもった合金はその時の温度 (25°C) に於て固化し始める。 α_1 相の Na は A と同じ周波数をもっているから A 点に対応する組成をもつ液相と考えられる。従って一般に一定の温度、圧力の下にある α_1 相は、その温度、圧力の下で溶解し始める合金と同一の組成をもつと云う事が出来る。

同様に α_2 相は B 点と同じ組成をもつ液相である。

α_1 相, β_1 相, γ_1 相が上記の様なものであるとすれば、合金 [Na 9 : K 1] の中に於ける α_1 相と γ_1 相の量の比は自ら決り、従って夫々の相のもつ Na 核の数の比も決ってくる。その比は簡単な計算より 4 : 10 になる。同様にして合金 [Na 4 ; K 1] の中の α_1 相と γ_1 相の含む Na 核の比は 7 : 5 になる。 α_1 相と γ_1 相の signal の比を実測してみれば、前者においては 7 : 10, 後者においては 9 : 4 となり、大体両者とも含有する Na 核の数の比に近くなっている。その比の値が完全に一致しないのは α_1 相と γ_1 相の relaxation time が等しくないことによるものと思われる。

K の多い側の相では Na の濃度が小さくなり当然の事ながら Na の signal の S/N 比が低下し測定が困難になる。

(2) 温度変化と Na の Knight shift との関係

Fig. 3 に各相の温度と周波数のずれとの関係を示してある。 α_2 , β_1 , β_2 , γ_1 , γ_2 の各相と液相は温度の上昇と共に周波数は増加し、 α_1 は減少する。 α_1 以外は 15°C に於ける周波数を基準に取り、 α_1 はそれから 200 c.p.s. 丈上方にずらしてある。

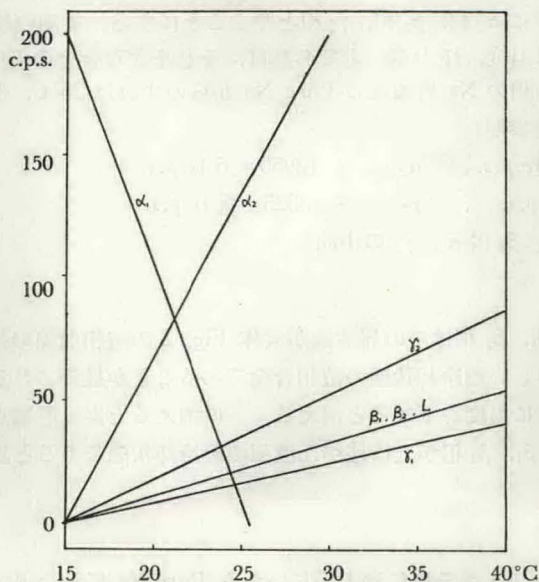


Fig. 3 Na-K 合金の各相の Na 共鳴周波数の温度によるずれを 15°C を基準にして示してある。 α_1 相については 200 cps 丈上に取った。