

で 140 c.p.s. に増加する。但し常圧に於ては他の signal と同じく 85 c.p.s. の幅をもつ。

常圧附近での圧力による各相の Knight shift の変化率 $-\frac{I}{K_0} \left(\frac{\partial K}{\partial P} \right)_{T=25^\circ\text{C}}$ をまとめると次の表の如くなる。

相	液 相				α_1 相	α_2 相	β_1 相	γ_1 相	γ_2 相			
組 成	7:3	1:1	1:2	1:4	9:1	4:1	1:9	9:1	4:1	9:1	4:1	1:9
$-\frac{I}{K_0} \left(\frac{\partial K}{\partial P} \right)_{T=25^\circ\text{C}}$	3.85	5.10	5.42	5.83	-3.75	-3.75	17.7	4.38	4.90	1.77	1.15	11.5

単位は $\times 10^{-6} \text{ kg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$

上の変化率は圧力が大になるに従って徐々に減少する。

合金 [Na 9 : K 1] の β_2 相は 1000 kg/cm^2 の加圧により消滅するので、その周波数の圧力依存性を調べることは出来なかった。

結局 α_1 , α_2 相の Knight shift の圧力による変化は、組成の変化によるものであり、他の相の Knight shift の変化が物質の体積の変化に起因するものであるということが出来る。

又温度の場合と同様に、固相中の α 相と、それを含まない液相の周波数の圧力による変化率が著しく異なることを利用して、アルカリ合金の圧力—濃度の相図を作ることが出来る。

4. 結 論

Fig. 9 と Fig. 10 に Na—K 合金の各相の種々の圧力、温度における Na の周波数 shift と K の濃度との関係をまとめて示してある。 α_1 相は圧力よりも温度により大きく変化し、 α_2 相は圧力により著しく変化することが目につく。

液相及び β_1 , β_2 相の変化率は α 相に比べ小さく、液相の線が圧力、温度変化に対し殆ど平行移動しているように見えるのは、液相の周波数の圧力、温度による変化が濃度によって殆ど変わらないことによるものである。

液相及び β_1 , β_2 相の周波数—濃度曲線は殆ど直線ではあるが、Rimai の場合と異り K の多い側では少し曲っている。A. Blandin⁽⁴⁾ 等は Na—K 液体合金の Knight shift を取扱う際、先ず固体 Na の結晶 (b. c. c.) を基準に取り液体 Na は固体 Na そのままの結晶構造を維持し、その中の一部が K 原子で置き換えられたものを Na—K 液体合金と考えた。potential としては周期的な Na 格子の potential $U(r)$ に K 原子による乱れの部分 $V(r)$, [原点に K 原子を置く] を重ねたものを用い、 $V(r)$ を perturbation と考えて波動方程式を解いた。 $V(r)$ による波動函数の変化の部分は原点にある K 原子からの散乱波を表わす。彼等は $V(r)$ を K-ion の中でのみ一定の深さを持つ井戸型 potential で置き代えて問題を簡単にした。この散乱波の為に、各 Na 原子点に於ける確率密度 ($|\Psi(O)|^2$) に変化を来し、これが Knight shift の変化の原因になる。各 K 原子からの散乱波による各 Na 原子点に於ける ($|\Psi(O)|^2$) の変化の平均を取ればそれが求める合金の Knight shift の変化になる。彼等の計算結果によれば、一次散乱のみを取れば、shift は K 原子の濃度に比例し、二次以上の散乱 (multiple-scattering) を取れば濃度に比例しないことになる。Rimai は直線にな

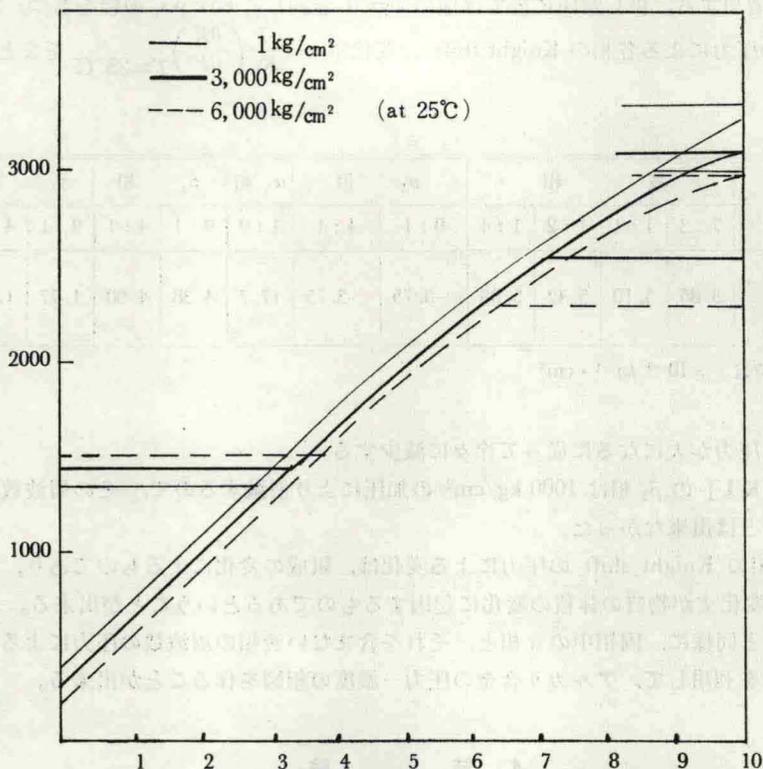


Fig. 9 圧力変化によるNa-K合金各相のNaの周波数の変化の状態を示す。基準には25°C, 1気圧におけるpure Naの周波数を取ってある。

る事を主張し、従って多重散乱は無視し得ると述べている。⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾ 我々の測定グラフがKの多い側で、特に β_2 相で曲っているのは多重散乱によるものか、或いは重量比測定の不精確さによるか明らかではないが、全ての試料について同じ傾向が見られる。液相の $\frac{1}{K_0} \left(\frac{\partial K}{\partial C} \right)_{P=1, T=25^\circ\text{C}}$ の値を並べてみれば、次の様になる。

我々の測定	Rimai ⁽³⁾ (実測)	A. Blandin et. al. (計算)	L. Roth (計算) *
0.313	0.361	0.1	0.38

Na-K合金に於てはNaのKnight shiftに及ぼす圧力と温度上昇の効果は互いに逆になっている。液相で見れば、周波数は温度上昇により増加し、加圧により減少する。更に[Na 7 : K 3]液体合金についてみれば、100°Cの上昇により、215 c.p.s. 増加し、11,000 kg/cm²の加圧により215 c.p.s. 減少する。即ちKnight shiftの変化に及ぼす効果からみれば、 $\Delta T = 100^\circ\text{C}$ と $\Delta P = 11,000 \text{ kg/cm}^2$ が同一効果を持っている。次に温度と圧力の合金の体積に及ぼす効果を考えてみよう。上記合金の熱膨張係数は $\beta = 3 \times 10^{-4} \text{ deg}^{-1}$ †, 圧縮率は $\chi = 1.5 \times 10^{-5} \text{ kg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ †† (仮定)としてみれば、 $\Delta T = +100^\circ\text{C}$ と $\Delta P = 2000 \text{ kg/m}^2$ は互いに体積の変化を打消すことがわか

* L. RothはGreen functionを用いて電子散乱の問題をより正確に取扱った。上の表は彼等の計算式にRimai⁽³⁾が数値を入れて求めたものである。