

## 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	<i>Enokiya, H</i>
河	野	隆	昌	<i>Kawano, T.</i>
中	村	末	男	<i>Nakamura, S.</i>

## 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 ( $\alpha_1$ ): 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 ( $\beta_1$ ): 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 ( $\gamma_1$ ): 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 ( $\gamma_2$ ): 恐らく  $\gamma_1$  に対応する固溶体

中間のもの ( $\beta_2$ ):  $\beta_1$  に対応する液相

最低のもの ( $\alpha_2$ ): 恐らく  $\alpha_1$  に対応する液相

我々の知る限りでは  $\beta_1, \gamma_2$  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。

	$\alpha_1$	$\beta_1$	$\gamma_1$	$\alpha_2$	$\beta_2$	$\gamma_2$	L(liquid)
$\frac{I}{K_0} \left( \frac{\partial K}{\partial T} \right)_P$	$-19.8 \times 10^{-4}$	$2.24 \times 10^{-4}$	$1.72 \times 10^{-4}$	$14.1 \times 10^{-4}$	$2.24 \times 10^{-4}$	$3.59 \times 10^{-4}$	$2.24 \times 10^{-4}$
$\frac{I}{K_0} \left( \frac{\partial K}{\partial C} \right)_{P, T}$	0	0.313	0	0	0.234	0	0.313
$\frac{-I}{K_0} \left( \frac{\partial K}{\partial P} \right)_{T=25^\circ\text{C}}$	$-3.75 \times 10^{-6}$	$4.64 \times 10^{-6}$	$1.46 \times 10^{-6}$	$17.7 \times 10^{-6}$		$11.5 \times 10^{-6}$	$\sim 5.05 \times 10^{-6}$

$T: ^\circ\text{C}$ ,  $C$ : 原子濃度,  $P$ :  $\text{kg/cm}^2$

## 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, それがないイオン液

中の同じ核の共鳴周波数  $\nu_0$  からずれている。(1) このずれ、即ち Knight shift  $\Delta\nu$  は  $\nu_0$  に比例する。

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

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

$\Omega$  : 一原子当りの体積

$\chi$  : 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<sup>(2)</sup> 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<sup>(3)</sup> 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<sup>(4)</sup>, L. M. Roth<sup>(5)</sup> 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  $1\mu$  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/cm<sup>2</sup> 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。

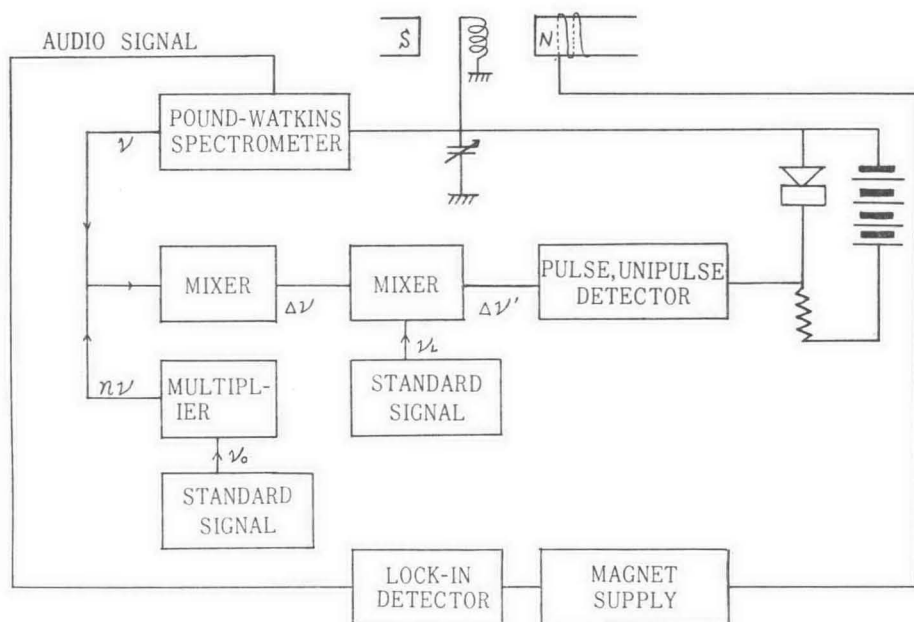


Fig. 1 実験装置の block diagram  
周波数及び磁場の安定度が $10^{-7}$ 程度  
を保証される。

(1) 周波数安定 (Fig. 1 参照)

Pound-Watkins spectrometer の周波数 $\nu$ と定温に保った標準水晶発振器の周波数 $\nu_0$  (100KC) の高調波 $n\nu_0$ とのビート $\Delta\nu = \nu - n\nu_0$ をとる。この正弦波を pulse 化して unipulse 回路に入れた後整流すれば、 $\Delta\nu$ に比例した直流電圧を得る。この電圧を予め一定の負のバイアスを与えられたシリコンダイオードに追加する。このダイオードの等価容量はそれにかかる電圧によって変化する。 $\nu$ に変化がおこれば $\Delta\nu$ 、従ってダイオードの容量に変化を来すから、このダイオードの容量を Pound-Watkins の回路の同調容量に並列に挿入しておけば $\nu$ の変化を打ち消すことが出来る。人為的に $\nu$ を変化させたい時には、更に低周波発振器を準備し、この $\nu_L$ と上の $\Delta\nu$ とのビート $\Delta\nu' = \Delta\nu - \nu_L$ を上 $\Delta\nu$ の代りに用いる。 $\nu_L$ を変化させると、それと同じ量丈 $\nu$ が変化する。(  $\nu \approx 10$  MC,  $\nu_0 = 100$  KC,  $\Delta\nu \approx 10$  KC,  $\Delta\nu' \approx 1$  KC )

(2) 磁場安定

上のようにして Pound-Watkins の回路の $\nu$ を安定させておき、この回路で、水素原子核の核磁気共鳴が起る様に磁場の方も調節しておく。磁場に変化が起れば、共鳴からずれるから共鳴装置の記録計にかかる電圧が変化する。この電圧でもって磁場電流を制御するようにする。

磁極の間には二組の試料コイルが挿入され一つは磁場安定用 (プロトン) のもので、他は測定しようとする Na 用のものである。二組の回路には、共に上の周波数安定装置が別々についている。

(3) 圧力装置



圧力装置は Bridgman の unsupported area<sup>(6)</sup> 法によるものを用い、測定は変圧後試料がその圧力で安定する迄、即ち20分間以上待って行なわれた。

最高圧力は 11000 kg/cm<sup>2</sup> 程度である。

### 3. 実験結果

#### (1) K の Concentration と Na の Knight shift との関係

我々の実験は常に一定磁場 (7539 gauss, 25°C, 1 気圧における Pure Na の共鳴周波数 8,500 MC/sec) に於て行なわれた。我々が用いた試料は次の原子比をもつものである。K の原子比の小さい順に並べると、

[Na 9 : K 1], [Na 4 : K 1], [Na 7 : K 3], [Na 1 : K 1], [Na 1 : 2], [Na 1 : K 4], [Na 1 : K 9]

25°C に於ては

[Na 9 : K 1], [Na 4 : K 1], [Na 1 : K 9] は固体

[Na 7 : K 3], [Na 1 : K 1], [Na 1 : K 2] [Na 1 : K 4] は液体である。

#### (4) 液体 Na-K 合金

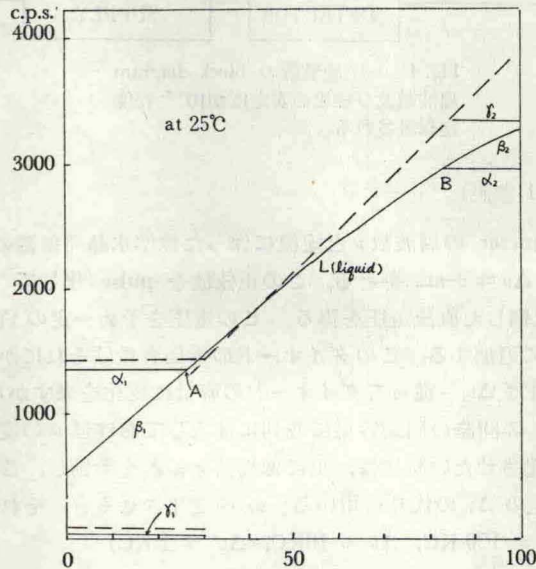


Fig. 2 Na-K 合金の K の原子濃度に対する Na の共鳴周波数の pure Na からのずれを示す実験結果で、K の多い側で少し曲っている。点線は Rimai による結果で、直線である。Rimai の結果は  $\beta_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\gamma_2$  が表われていない。又勾配が幾分急である。

液体中の Na は一つの共鳴周波数を持ち、その Pure Na からのずれ  $\Delta\nu$  は K の原子濃度が 4 : 1 より大きい所を除くと、K の原子濃度 C と共に大体直線的に増大する。その勾配は、

$$\left(\frac{\partial(\Delta\nu)}{\partial C}\right)_{P,T} = 3600 \pm 5 \text{ c.p.s.} \quad (1)$$

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  $\nu_0$ , Pure metal 中の  $Na$  の共鳴周波数を  $\nu_1$ , 合金中のそれを  $\nu$  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  $1.13 \times 10^{-3}$  である<sup>(2)</sup>。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<sup>(3)</sup> は同じ量に対して 0.361 なる結果を得ている。

#### (iv) 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  $\alpha_1$  相,  $\beta_1$  相,  $\gamma_1$  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  $\alpha_2$  相,  $\beta_2$  相,  $\gamma_2$  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) $\beta$ 相

上の六個の相の中で  $\beta_1, \beta_2$  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  $\beta_1$  相と  $\beta_2$  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、 $\beta_1, \beta_2$  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) $\gamma_1$ 相

$\gamma_1$  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) $\gamma_2$ 相



$\gamma_2$  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)  $\alpha$  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。 $\alpha_1$  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  $\alpha_1$  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  $\alpha_2$  相は B 点と同じ組成をもつ液相である。

$\alpha_1$  相,  $\beta_1$  相,  $\gamma_1$  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  $\alpha_1$  相と  $\gamma_1$  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  $\alpha_1$  相と  $\gamma_1$  相の含む Na 核の比は 7 : 5 になる。 $\alpha_1$  相と  $\gamma_1$  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  $\alpha_1$  相と  $\gamma_1$  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。 $\alpha_2$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  の各相と液相は温度の上昇と共に周波数は増加し、 $\alpha_1$  は減少する。 $\alpha_1$  以外は 15°C に於ける周波数を基準に取り、 $\alpha_1$  はそれから 200 c.p.s. 丈上方にずらしてある。

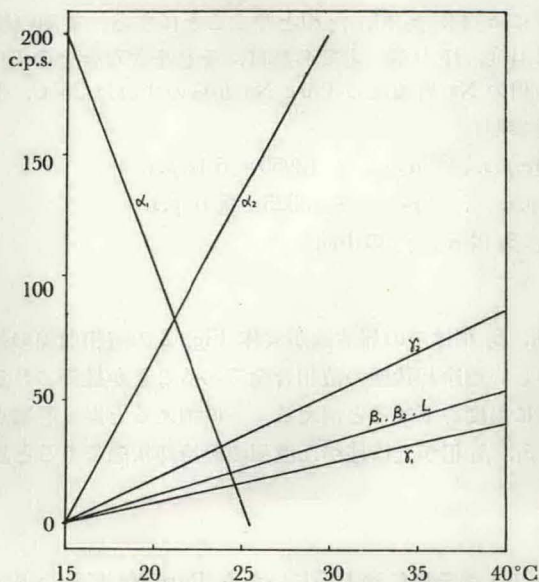


Fig. 3 Na-K 合金の各相の Na 共鳴周波数の温度によるずれを 15°C を基準にして示してある。 $\alpha_1$  相については 200 cps 丈上に取った。

(i) 液相及び  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  相

周波数の温度変化率は実験誤差の範囲内で  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  相を含め液相の全領域で皆等しく  $+2.15 \text{ c.p.s. deg}^{-1}$  である。

(ii)  $\gamma$  相

変化率は  $\gamma_1$  相は液相より小さく  $+1.65 \text{ c.p.s. deg}^{-1}$  で此の値は McGarvey と Gutowsky<sup>(7)</sup> の測った Pure Na の  $1.77 \text{ c.p.s. deg}^{-1}$  にほぼ等しい。

(iii)  $\alpha$  相

温度変化率は  $\alpha_1$  相で  $-19.0 \text{ c.p.s. deg}^{-1}$  で  $\alpha_2$  相では  $+13.5 \text{ c.p.s. deg}^{-1}$  である。 $\alpha$  相の変化率は特に大きい。 $\alpha$  相の周波数の温度による変化は他の相と趣きを異にしている。Fig. 4 の

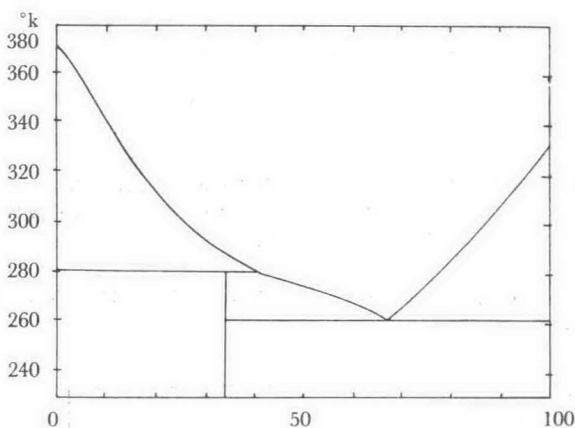


Fig. 4 Na-K phase diagram.<sup>(8)</sup>

(Na-K) 相図を見ればわかる様に、温度が変われば、その温度を凝固点とする液相の組成も又変わってくる。各温度において  $\alpha$  相は常にこの組成比に等しい組成比を持っている。従って温度が変われば当然  $\alpha$  相の組成比が変り、組成比が変われば Fig. 2 に従って周波数が出る事になる。 $\alpha$  相の周波数の温度による変化はこの様にして起る。

上の事実はアルカリ合金の相図を作る上に極めて有効である。アルカリ合金の相図は相変化の際の電気抵抗の急変<sup>(8)</sup> とか冷却曲線<sup>(9)</sup> 等を用いて作られるが未だ不明な点が残っている。<sup>(3)</sup>

$\alpha$  相は固相のみが含み、液相の周波数の温度変化率は  $\alpha$  相のそれと比べ著しく小さい。(Fig. 3) 合金の固相の温度を変えながら、 $\alpha$  相の周波数を測っていくと、その周波数の温度変化が急に緩やかになる点がある。この温度で合金は固相から液相に変わったのである。この点にははっきりしている。従って周波数の温度勾配が急変する温度と、その合金の組成比を実測すれば相図を正確に描く事が出来る。

温度を下げると  $\alpha_1$  相の signal は小さくなり  $\gamma_1$  相の signal は大きくなる。このことは次の様に説明される。温度を下げると、その温度を凝固点とする合金の組成は Na の少い方に移る。 $\alpha_1$  相はその組成に等しいから Na の signal が小さくなる。合金の Na の全量は決っているから  $\alpha_1$  の Na が減少すれば必然的に  $\gamma_1$  (殆ど Pure Na に同じ) が増し、その signal も大きくなる。このことは  $\gamma_2$ ,  $\alpha_2$  についても言えることである。即ち低温になると  $\alpha_2$  の signal は減少し、 $\gamma_2$  の



signal は増大する。

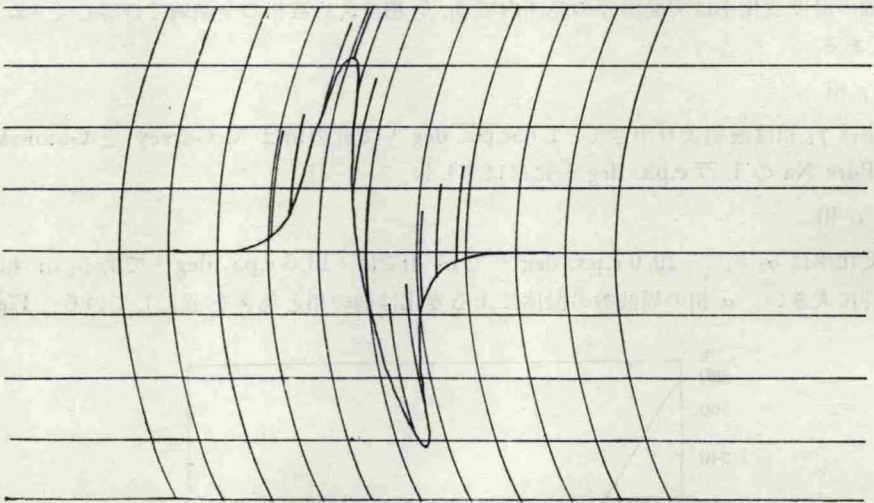


Fig. 5 Na の signal の模様を示してある。signal 上の印は、20 c.p.s. 毎に入れた目盛で、これによって line 幅及び周波数を読むことが出来る。

全ての signal について line 幅は大体 85 cps で温度による変化は認められなかった。(Fig. 5) これは磁場の不均一によるものと思われる。

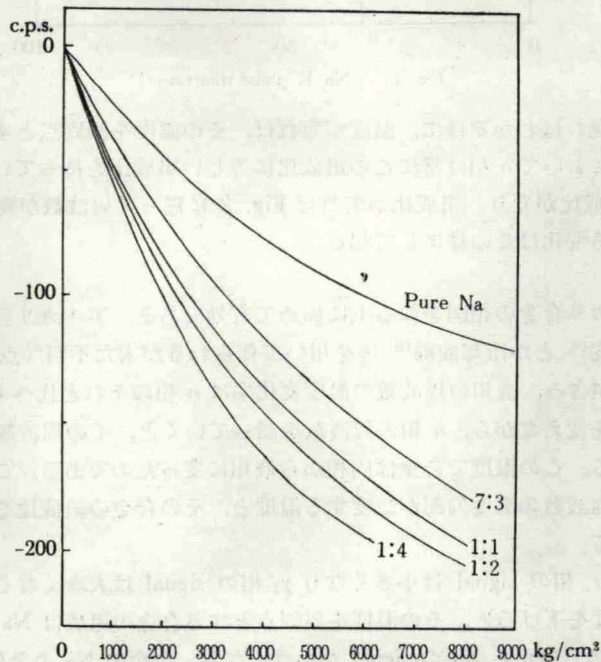


Fig. 6 Na-K 液相合金の Na の周波数の圧力による変化、測定温度は 25°C で周波数目盛は常圧におけるものからのずれを示す。参考の為 pure Na の変化を入れてある。

## (3) 圧力と Knight shift との関係

温度 25°C に対する各相の周波数の圧力依存性は次の通りである。

(i) 液相及び  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  相

液相の周波数の一気圧のものからの圧力によるずれを Fig. 6 に示す。比較の為 Pure Na に関する Kushida, Benedek の結果<sup>(2)</sup> が入れてある。

合金は Pure Na より周波数の変化が大きく。且つ液相ではKの濃度が大きくなる程周波数変化も大きくなっている。この三個の相の signal の line 幅は圧力に無関係であった。これは line 幅が外部磁場の不均一によって起るからであろう。

[Na 1 : K 4], [Na 1 : K 2], [Na 7 : K 3] の各合金は 8000kg/cm<sup>2</sup> 迄の加圧により相転移が起るので、周波数変化がやや複雑である。Fig. 7 に [Na 1 : K 4] の変化の様様を示す。

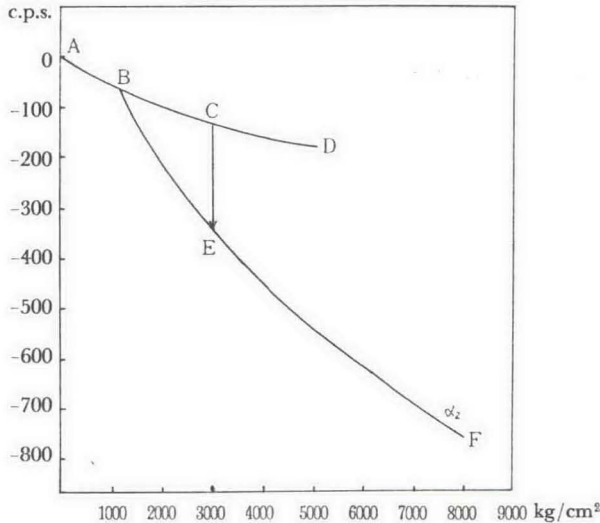


Fig. 7 合金 [Na 1 : K 4] の Na 周波数の圧力による変化。測定温度は 25°C で周波数目盛は常圧におけるものからのずれを示す。

加圧してゆくと突然3000kg/cm<sup>2</sup> で図中Cの signal が小になり E に signal が現われる。更に加圧すると CD 上の signal はだんだん小になり 5000kg/cm<sup>2</sup> で消滅する。一方 EF 上の signal は 5000kg/cm<sup>2</sup> 迄は大きくなるがそれ以後は変わらない。減圧の時は FEBA の道筋を通して元に戻る。減圧の時は BC 上には signal は現われない。以上の現象は次のように解釈出来る。AB は液相に対応し, BC は試料全体が過冷却になった液相状態, EF と BE は  $\alpha_2$  相, (温度, 圧力により組成が変化する相) BD は  $\beta_2$  相に夫々対応する。この合金の 25°C に於ける融解圧力は大体 1100kg/cm<sup>2</sup> である。一般に圧力を加える事は温度を下げることに対応するが温度変化の時は, 温度が融解点以下になるとすぐ一部分は固化し, 加圧のときは融解圧力以上になっても全体が過冷却状態のまま保たれ, それより大体 2000kg/cm<sup>2</sup> 程度高い圧力になって突然一部分が固化し始める。減圧の場合は当然の事ながら過冷却状態は現われない。



[Na 1 : K 2] では融解圧力が  $4500\text{kg/cm}^2$  になるまで、同じ傾向の周波数変化が見られ、その中の  $\alpha_2$  相の周波数は加圧に対し Fig. 7 の E F の圧力  $4500\text{kg/cm}^2$  以上に対応する部分と同じ変化をする。

又 [Na 1 : K 9] 合金の  $\alpha_2$  相の周波数変化も上記の二合金と同じで、その  $1100\text{kg/cm}^2$  に於ける周波数は [Na 1 : K 4] 合金の融解圧力に於ける周波数 (Fig. 7 の B 点) と実験誤差の範囲内で一致する。これは任意の圧力に於て  $\alpha_2$  相の周波数がそれを含む合金の組成に無関係であることに相当する。Fig. 7 から圧力  $2000\text{kg/cm}^2$  附近では  $\alpha_2$  相の周波数は  $1000\text{kg/cm}^2$  につき  $135\text{c.p.s.}$  の割合で低くなるのがわかる。

合金 [Na 7 : K 3] の  $25^\circ\text{C}$  における融解圧力は  $1500\text{kg/cm}^2$  である。又 Fig. 7 に見られる様な現象がこの合金についても見られる。只この場合は B E F に相当する線が  $1000\text{kg/cm}^2$  につき  $30\text{c.p.s.}$  の割合で大体直線的に上昇している。これは  $\alpha_1$  相の周波数が上記の割合で増加することに相当している。 $\alpha_1$  相の周波数も  $\alpha_2$  相の場合と同様、任意の圧力に於てそれを含む合金の組成によらず一定である。

(ii)  $\beta_1$  相,  $\gamma_1$  相

これらの相の周波数の圧力変化を Fig. 8 に示す。

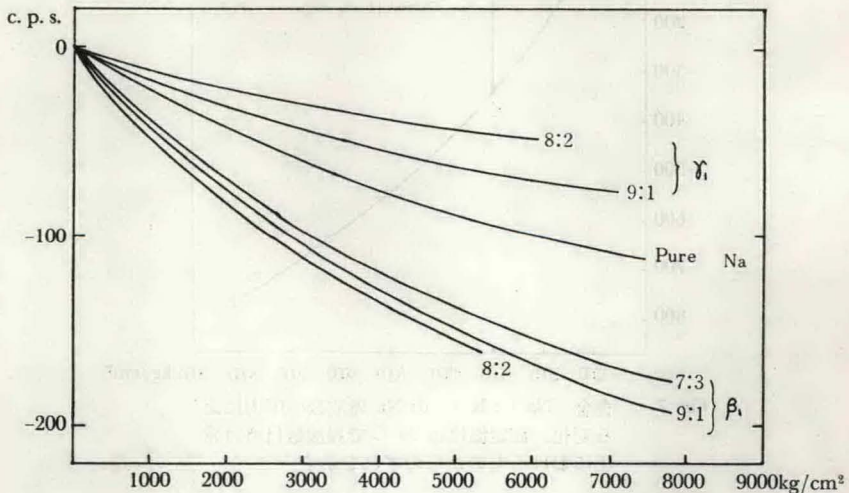


Fig. 8 Na-K 合金の  $\gamma_1$  相及び  $\beta_1$  相の Na 周波数の圧力による変化。測定温度は  $25^\circ\text{C}$  にて、周波数目盛は常圧におけるものからのずれを示す。

$\gamma_1$  相の signal の line 幅は常圧で  $85\text{c.p.s.}$  で加圧により直線的に増加し  $7000\text{kg/cm}^2$  で  $200\text{c.p.s.}$  になる。この為  $6000\text{kg/cm}^2$  附近での周波数測定の誤差は  $\pm 15\text{c.p.s.}$  程度であった。

$\beta_1$  相の signal は加圧により小さくなるが、これは温度降下により起る同様の現象に対応している。又この相の signal の line 幅は圧力に無関係である。

(iii)  $\gamma_2$  相

常圧附近でこの相の周波数は  $1000\text{kg/cm}^2$  につき  $110\text{c.p.s.}$  の割合で減少し、この変化率は圧力が大になると共に、徐々に小さくなる。又 signal の line 幅は圧力と共に大になり、 $7000\text{kg/cm}^2$



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				$\alpha_1$ 相	$\alpha_2$ 相	$\beta_1$ 相	$\gamma_1$ 相	$\gamma_2$ 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  $\beta_2$  相は  $1000 \text{ kg/cm}^2$  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  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  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  $\alpha$  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。 $\alpha_1$  相は圧力よりも温度により大きく変化し、 $\alpha_2$  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  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  相の変化率は  $\alpha$  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  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  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<sup>(4)</sup>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

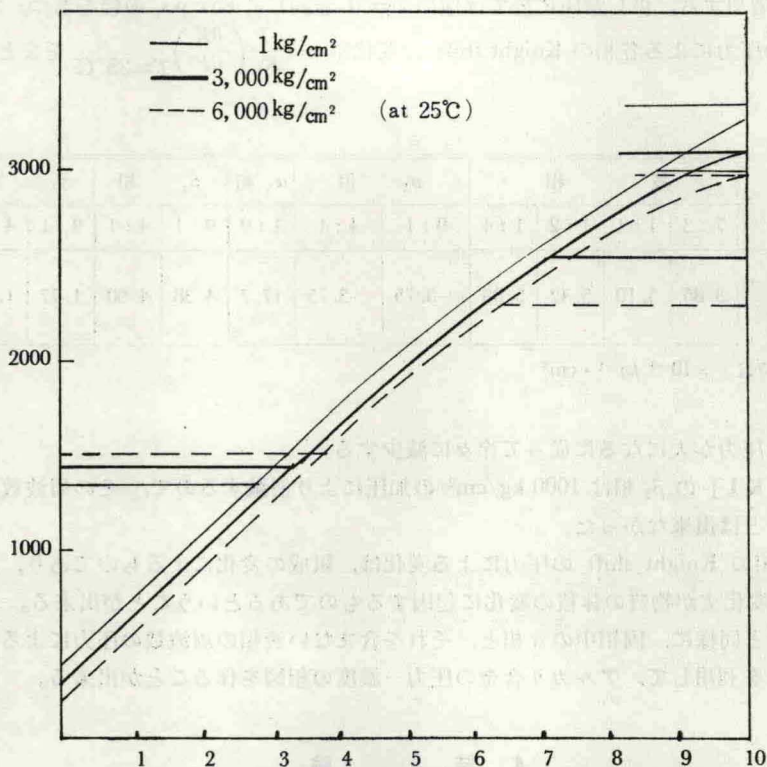


Fig. 9 圧力変化による Na-K 合金各相の Na の周波数の変化の状態を示す。基準には 25°C, 1 気圧における pure Na の周波数を取ってある。

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。<sup>(3)(4)(5)</sup> 我々の測定グラフが K の多い側で、特に  $\beta_2$  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 <sup>(3)</sup> (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/cm<sup>2</sup> 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<sup>(3)</sup> が数値を入れて求めたものである。

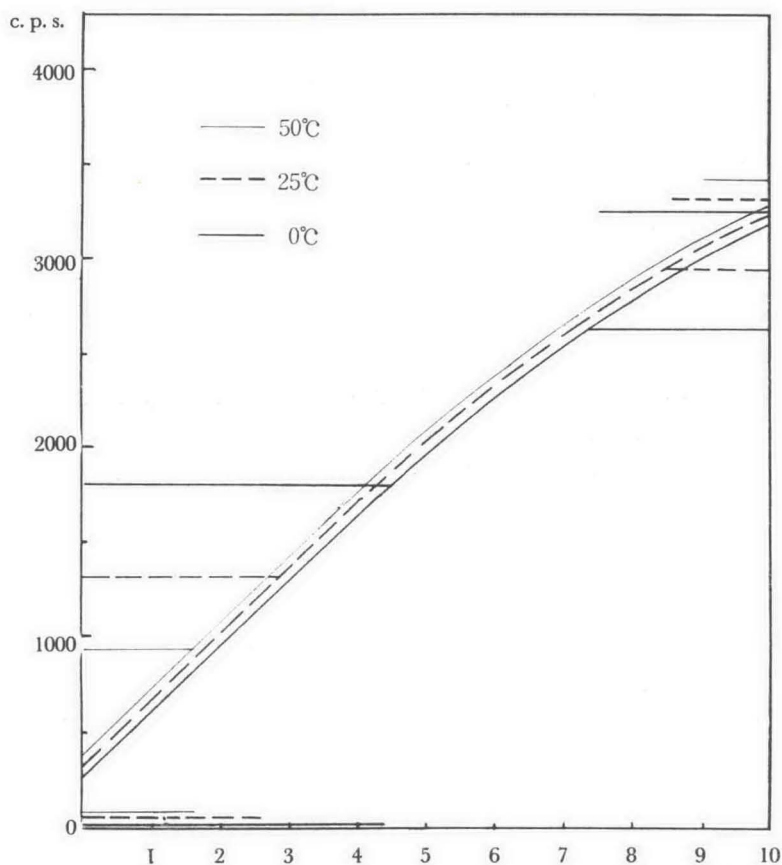


Fig. 10 温度変化に伴う Na-K 合金各相の Na の周波数の変化の様子を示す。基準は 25°C, 1 気圧における pure Na の周波数を取ってある。

る。 $\Delta P = 2000 \text{ kg/m}^2$  に対する shift は  $-85 \text{ c. p. s.}$  である。従って  $100^\circ\text{C}$  の温度上昇を与え、それに  $2000 \text{ kg/m}^2$  の加圧を与えると体積は変化しないまま、周波数は  $(215-85) \text{ c. p. s.}$  丈増加する事になる。この結果を用いて、 $\langle |\Psi(o)|^2 \rangle_F$  の定容温度変化率を求めてみる。

$$K = \frac{8\pi}{3} \langle |\Psi(o)|^2 \rangle_F \chi \Omega$$

$\chi \Omega$  は体積のみの函数で温度には関係しないものとする。

$$\frac{1}{K} \left( \frac{\partial K}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{P_F} \left( \frac{\partial P_F}{\partial T} \right)_V, \quad P_F \equiv \langle |\Psi(o)|^2 \rangle_F$$

$$\text{左辺} = \frac{1}{\delta v} \left( \frac{\partial \delta v}{\partial T} \right)_V$$

† 我々の測定せる値。

‡ 液体 Na の  $\chi = 1.3 \times 10^{-5}$  に近くこれより少し大きいものとしてこの値を仮定した。実測中。



$$\delta\nu = (9.6 + 1.4) \times 10^3 \text{ c. p. s.}$$

$$\left( \frac{\partial \delta\nu}{\partial T} \right)_v = \frac{215 - 85}{100} \text{ c. p. s. deg.}^{-1}$$

$\delta\nu$  はイオン溶液中の Na からの shift を表わす。

これらの数値を代入すると

$$\frac{1}{P_F} \left( \frac{\partial P_F}{\partial T} \right)_v = 1.18 \times 10^{-4} \text{ deg.}^{-1}$$

になる。一方 G. B. Benedek と T. Kushida によると Pure Na に対する同じ量が  $+0.7 \times 10^{-4} \text{ deg.}^{-1}$  と測定されている。

$\alpha_2$  相は相図 (Fig. 4) からは当然予期されるものであるが Rimai は全く触れていない。我々の測定では期待通りそれが検出された。

Fig. 11, Fig. 12 に  $\gamma_1$  相の圧力による line 幅の変化を示す。圧力による line 幅の変化が認め

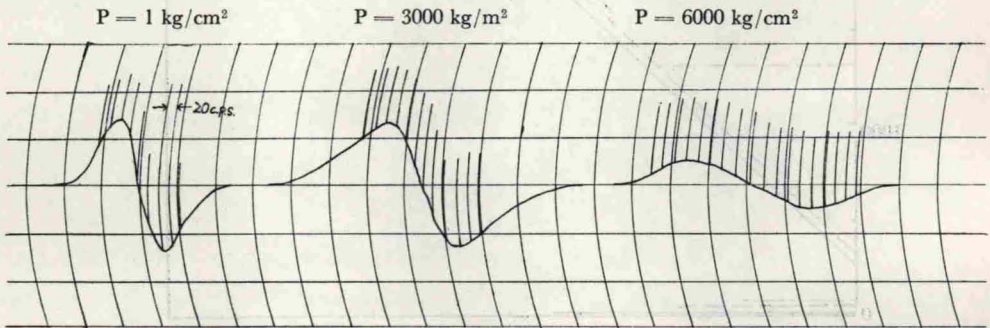


Fig. 11  $\gamma_1$  相の圧力による line 幅の変化の様子を示す。signal 上の印は 20 c.p.s. 毎に入れたもので、これにより、周波数及び line 幅を読むことが出来る。

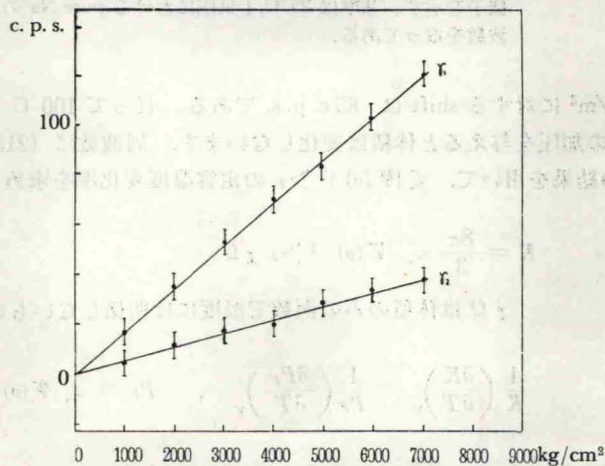


Fig. 12  $\gamma_1, \gamma_2$  相の圧力による line 幅の変化を示す。一気圧における line 幅を基準に取ってある。圧力による line 幅の変化が認められるのは  $\gamma_1, \gamma_2$  のみである。Rimai は  $\gamma_1$  相は pure Na と同一のものとしているが、後者には圧力による line 幅の変化は認められない。その他の相の line 幅は狭く、(motional narrowing), 外磁場の不均一以内に入り、その圧力による変化は観測出来ない。

られるのは  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  相のみである。その他の相の line 幅は狭く (motional narrowing), 外磁場の不均一内に入り, その圧力による変化は観測出来ない。Pure Na には line 幅の圧力による変化は認められない。又周波数の圧力依存性をみても Pure Na とかなり異なるので (Fig. 8 参照),  $\gamma_1$  相は恐らく Pure Na に近い固溶体であろう。

Fig. 12 には又,  $\gamma_2$  相の圧力による line 幅の変化を示す。 $\gamma_2$  相は冷却又は加圧により  $\alpha_2$  相の K の濃度が減少するにつれて, 即ち K の析出量が増すにつれてその signal が大きくなるので, 析出する K と密接な関係があると考えられるが, その中に僅か含まれる Na による signal にしては, その大きさが余りにも大き過ぎるようである。

この研究については多大の御指導を頂いた榎田利基博士 (Ford 研究所) に厚く御礼申し上げる。又, 高圧装置製作及びその方面の研究に御指導頂いた徳島大学の厚井義隆教授に深く感謝する。

### Résumé

The pressure, temperature and concentration dependence of Na metal Knight shifts in various phases of Na-K metal alloys with various concentrations were studied.

Using the Na Knight shift, three phases were observed in Na rich and K rich solid regions respectively.

Na rich region.

The highest frequency one ( $\alpha_1$ ) is a liquid phase which has the freezing point corresponding to this temperature and pressure.

The intermediate one ( $\beta_1$ ) is probably a liquid phase which lies on the extrapolated liquid curve of Knight shift versus concentration (super cooling curve).

The lowest one ( $\gamma_1$ ) is probably a solid solution.

K rich region.

The highest one ( $\gamma_2$ ) is a unknown solid phase.

The intermediate one ( $\beta_2$ ) is a liquid phase corresponding to ( $\beta_1$ ).

The lowest one ( $\alpha_2$ ) is a liquid phase corresponding to ( $\alpha_1$ ).

To the author's knowledge,  $\beta_1$ ,  $\gamma_2$  are new phases.

The results thus obtained are as follows.

	$\alpha_1$	$\beta_1$	$\gamma_1$	$\alpha_2$	$\beta_2$	$\gamma_2$	L (liquid)
$-\frac{1}{K_0} \left( \frac{\partial K}{\partial P} \right)_T$	$-3.75 \times 10^{-6}$	$4.64 \times 10^{-6}$	$1.46 \times 10^{-6}$	$17.7 \times 10^{-6}$		$11.5 \times 10^{-6}$	$\sim 5.05 \times 10^{-6}$
$\frac{1}{K_0} \left( \frac{\partial K}{\partial T} \right)_P$	$-19.8 \times 10^{-4}$	$2.24 \times 10^{-4}$	$1.72 \times 10^{-4}$	$14.1 \times 10^{-4}$	$2.24 \times 10^{-4}$	$3.59 \times 10^{-4}$	$2.24 \times 10^{-4}$
$\frac{1}{K_0} \left( \frac{\partial K}{\partial C} \right)_{PT}$	0	0.313	0	0	0.234	0	0.313

T : in °C, C : in potassium atomic concentration, P : in kg·cm<sup>-2</sup>



References

- (1) W. D. Knight, Solid State Physics II (Academic Press 1956), 93.
- (2) G. B. Benedek and T. Kushida, The Physics and Chemistry of Solid **5**, 241 (1958).
- (3) L. Rimai, Harvard University Thesis, May (1959).
- (4) A. Blandin, E. Daniel and J. Friedel, The Philosophical Magazine **4**, 180 (1959).
- (5) L. M. Roth, T. R. No. 267, Cruft Laboratory, Harvard University, Cambridge, Mass. (1957).
- (6) P. B. Bridgman, The Physics of high Pressure, (1958).
- (7) H. S. Gutowsky and B. R. McGarvey, J. chem. Phys. **20**, 1472 (1952).
- (8) D. K. G. McDonald, W. B. Pearson, and L. T. Towle, Canadian Journal of Physics, **34**, 389 (1956).
- (9) B. Böhm and W. Klemm, Z. f. anorg. u. allg. Chemie, **243**, 69 (1939).