

アルカリ合金の Knight shift の温度, 圧力依存 (II)

Na-K 合金

河野 隆昌・中村 末男

The pressure and temperature dependence of the Knight shift
in the Alkali Metal Alloys (II)
Na-K alloys

By

Takamasa KAWANO and Sueo NAKAMURA

常温, 常圧で液相を示す範囲で, 種々の組成比をもつ Na-K 合金の熱膨張係数と圧縮率が調べられた。その結果と, 以前筆者等が報告した⁽¹⁾ 同合金中の Na 核の Knight shift の圧力, 温度依存の data とから Knight shift の定容温度変化率が求められた。

体積一定の下では, Knight shift の温度による変化は, $P_F \equiv \langle |\phi(0)|^2 \rangle_F$ の温度変化のみに帰因すると見做してよい。この事を用いて, P_F の定容温度依存を求めた。

求められた合金の各濃度 (C_K : at. % K) における熱膨張係数 β , 圧縮率 κ , Na 核の Knight shift の定容温度変化率を次表に示す。

$C_K(\%)$	$\beta \times 10^4 \text{ (deg.}^{-1}\text{)}$	$\kappa \times 10^5 \text{ (kg}^{-1}\text{.cm}^2\text{)}$	$\frac{1}{K} \left(\frac{\partial K}{\partial T} \right)_V \times 10^4 \text{ (deg.}^{-1}\text{)}$
30	2.55	1.54	1.39
40	2.80	1.80	1.31
50	2.95	1.91	1.21
67	2.86	2.30	1.26
80	2.75	1.89	1.08

C_K : Na-K 合金の K 原子濃度 (at. %)

1. 序 論

Knight shift (以後 KS と書く) の係数 K は次式で与えられる。⁽²⁾

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

ここに Ω : 一原子当りの体積

χ : 単位体積当りの常磁性帯磁率

$P_F \equiv \langle |\phi(0)|^2 \rangle_F$: Fermi level にある伝導電子が核の場所に見出される確率密度の平均値

アルカリ金属の KS の圧力依存に関する研究は G. B. Benedek と T. Kushida⁽³⁾ によってなさ

れており、彼等は KS と圧力との関係を実測し、圧縮率と熱膨張係数を用いて、 P_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。L. Rimai⁽⁴⁾ は種々の原子濃度の Na-K, Na-Rb 合金について、Na 核や Rb 核の KS, line 幅, relaxation 等を濃度、温度の関数として調べている。又、理論的な取扱いが A. Blandin⁽⁵⁾ や L. M. Roth⁽⁶⁾ 等によってなされている。

筆者等⁽¹⁾ は以前に Na-K 合金の Na 核の KS について、その圧力、温度、濃度依存を調べ、KS の定容圧力依存、定圧温度依存、濃度依存を求め L. Rimai⁽⁴⁾, A. Blandin et al.⁽⁵⁾, L. M. Roth⁽⁶⁾ 等の結果と比較検討した。前回指摘した如く、Na-K 合金においては、Na 核の KS に及ぼす圧力増加と温度上昇との効果は互いに逆になっている。つまり液相でみれば共鳴周波数は加圧により減少し、温度上昇によって増加する。

この事を KS の係数 K の式に照して詳しく調べることにし、今回同合金の組成比を色々変えて熱膨張係数、圧縮率を測定することにした。その結果、前回残された問題であった KS の定容温度依存が求められたので、その結果を金属 Na の KS についての G. B. Benedek と T. Kushida⁽³⁾ の結果と比較してみた。

2. 試料及び装置

(1) 試料

周知の様に、Na も K も共に非常に酸化し易い金属であるため、処理は全て窒素気流中か真空中にて行なわれる。良く洗って乾燥したガラス管にノルマルオクタンを入れ、計量した Na と K を入れて氷結しておき、管内を真空にする。次にガラス管を外部から熱して液体合金を作る。

(2) 装置

(イ) 圧縮率の測定

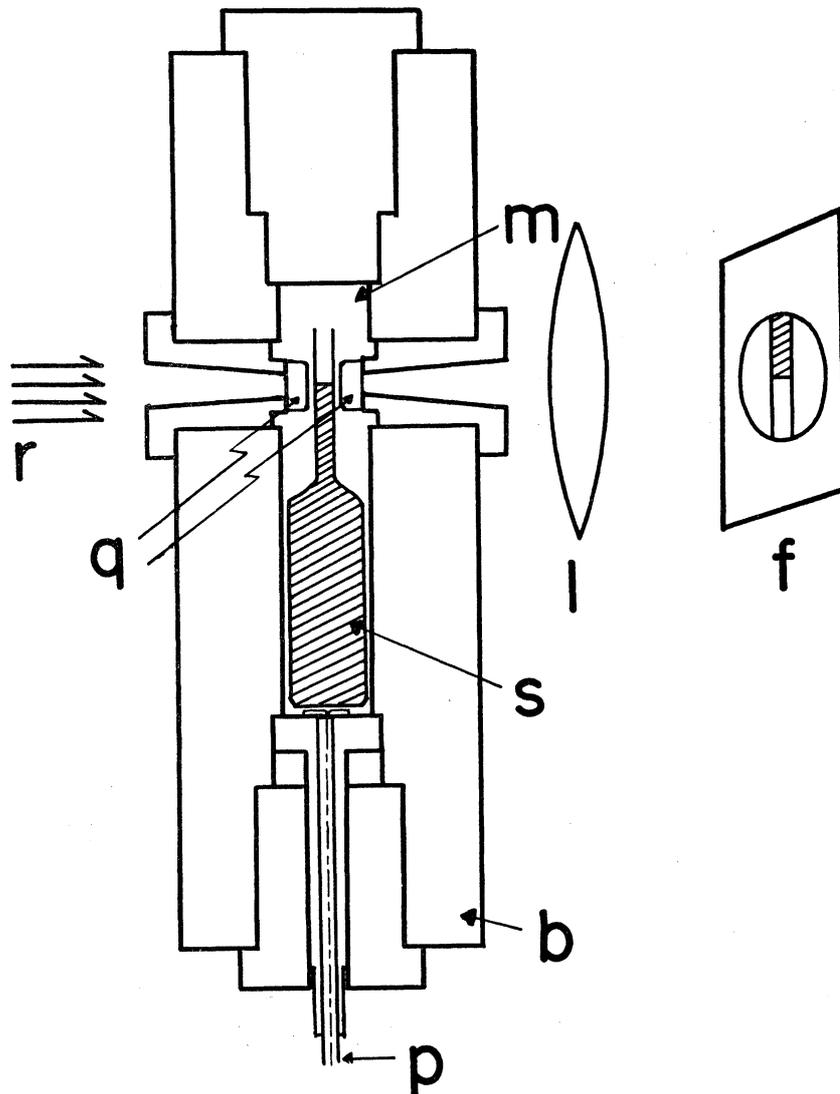
圧力装置は Bridgman の unsupported area⁽⁷⁾ 法によるものを用い、測定容器に入った試料を第 1 図の様な水晶窓をもつ高圧 bomb の中に入れ、変圧によって生ずる液面の変位をレンズで拡大して求める。

変位の測定は、極めてゆっくり変圧した後、その圧力で試料が安定する迄、即ち約 10 分間位待って行なう。圧力の測定はマンガニブリッジで行ない、 $\pm 5 \text{ kg/cm}^2$ の精度である。尚、測定容器の圧縮率、断面積、全容積は予め水銀を用いて calibrate されている。

(ロ) 熱膨張係数の測定

圧縮率を測定したのと同じ様な容器で、oil bath を用いて、除々に変温し、液面の変位を読取顕微鏡で直読しながら行なった。

温度の上昇、下降は極めてゆっくり行ない、試料がその温度で平衡を保つ様に充分配慮された。測定容器の熱膨張係数、全容積等は予め水銀によって calibrate されている。



第1図 圧縮率測定装置。r (平行光線), m (圧力媒体, ノルマルオクタン), q (水晶窓), s (試料), b (高圧 bomb), p (導圧ステンレスパイプ), l (拡大レンズ), f (拡大像)。

3. 実験結果

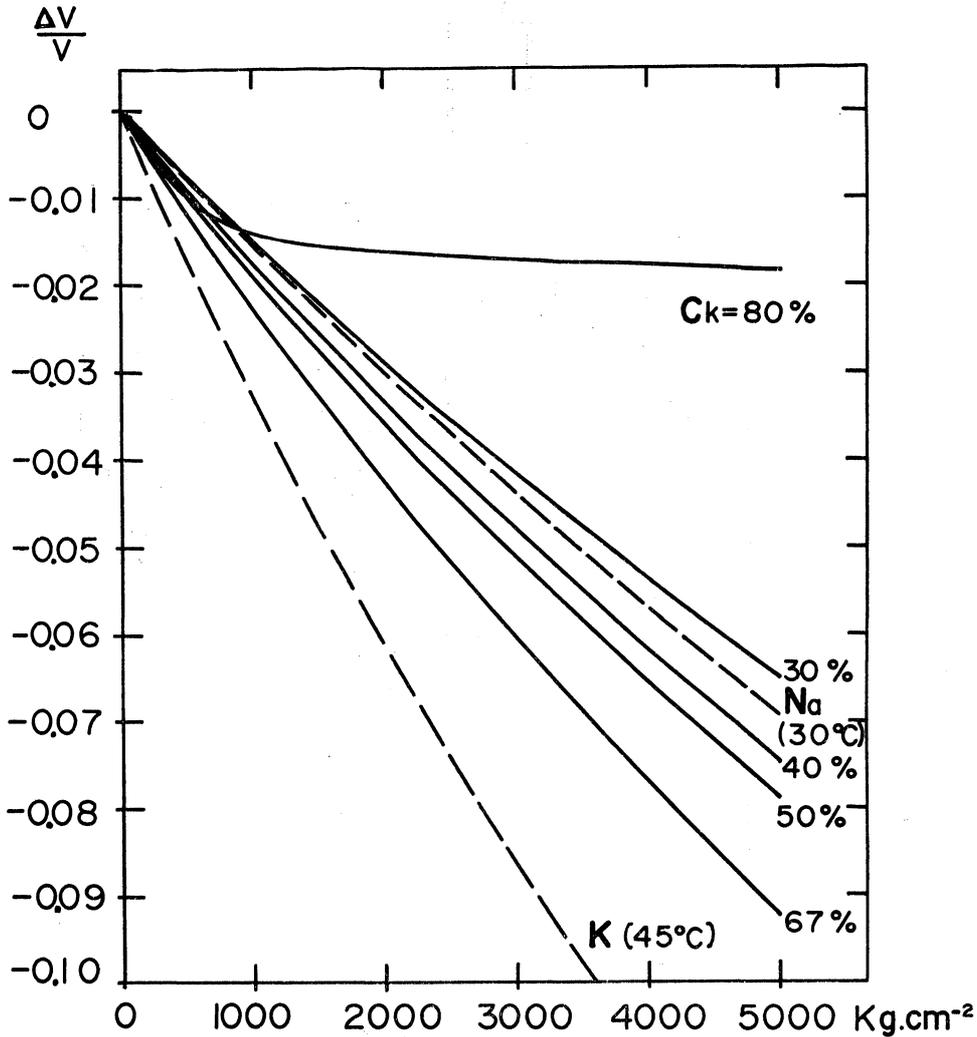
(1) 圧縮率 (κ)

常温 (25°C) で液相を呈する Na-K 合金を作って、圧縮率 κ を測定した。実測した試料を K の原子濃度の小さい順に並べると, [Na 7:3K], [Na 3:2K], [Na 1:1K], [Na 1:2K], [Na 1:4K] の5つである。

常温 (25°C), 常圧のもとにおいて、これら液相合金の KS は、K 原子濃度 (C_K) が増えるに従ってほぼ直線的に増加し、K の多い側で少し曲がること⁽¹⁾ は以前筆者等が指摘しておいた。

種々の濃度の合金に対して得た $\left(\frac{\Delta V}{V} - P\right)$ 曲線を第2図に示す。

図には、約5回の加圧と減圧の平均値をならしたものが示されており、67%合金の変化が一番大きく、以下、50%, 40%, 30%の K 原子濃度をもつ合金の順となっている。図には参考のため



第2図 各濃度 (C_K : at. % K) 毎の $(\frac{\Delta V}{V}-P)$ 曲線。室温 (25°C), 常圧の時の体積を基準に取っている。80%合金を除けば C_K が増加するにつれて圧縮され易くなることを示している。実測は 3000kg/cm² 迄行なわれ, 図には 5000kg/cm² 迄外挿してある。尚, 参考のため Bridgman⁽⁸⁾ による Na と K の実測値を挙げておく。

に Bridgman⁽⁸⁾ による Na と K の実測値が挙げられている (点線)。

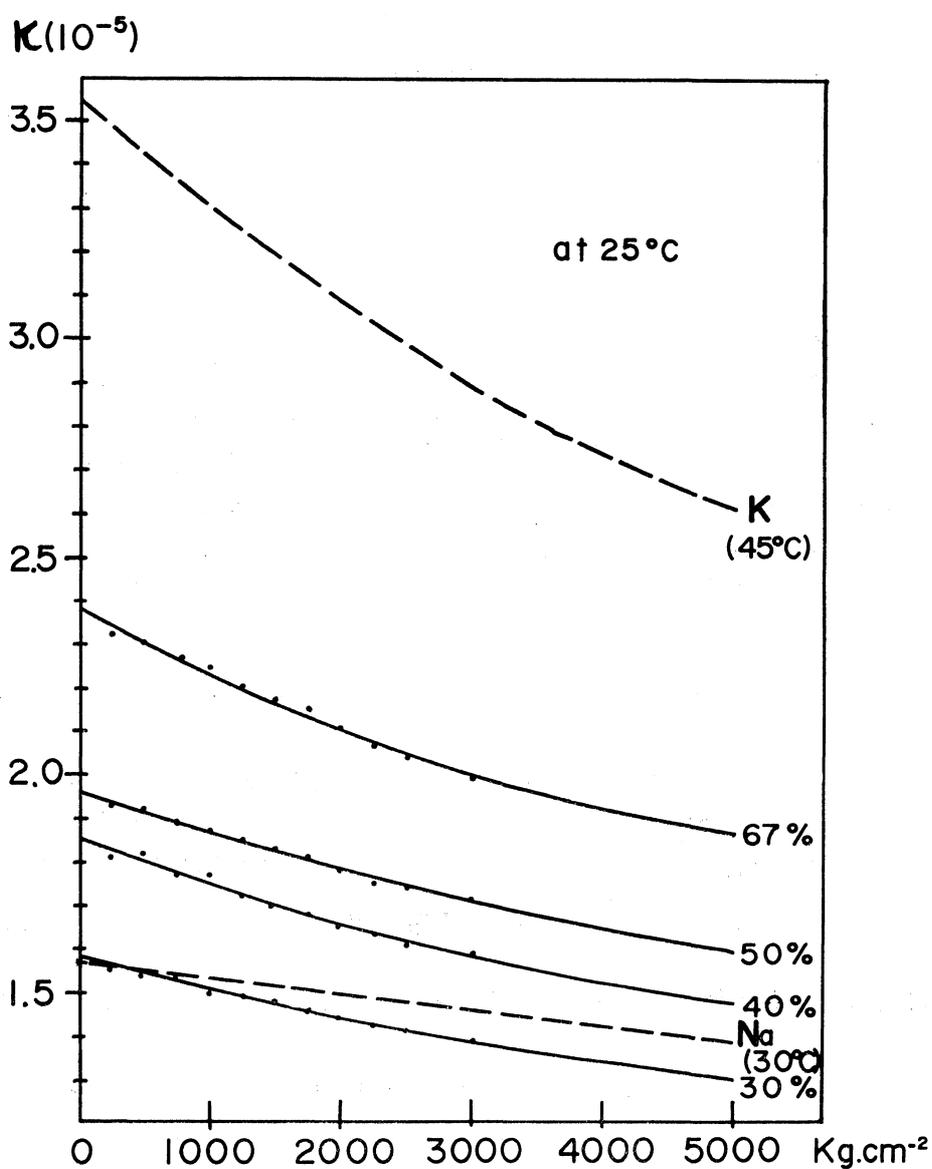
80 at.% 合金は加圧と共に次第に, 液体から固体へ相転移し, ほぼ 1000kg/cm² で固体になって了うと考えられ, それ以上の圧力での体積変化は極めて小さくなってすう。この事は NMR 法によっても共鳴周波数の飛びとして, 相転移を確認している⁽¹⁾。相転移によってできた固体の圧縮率が pure K のそれと大いに異なることは注目すべきことで, この点については, もう少し実験を重ねて, 吟味検討してみる必要があると思われる。

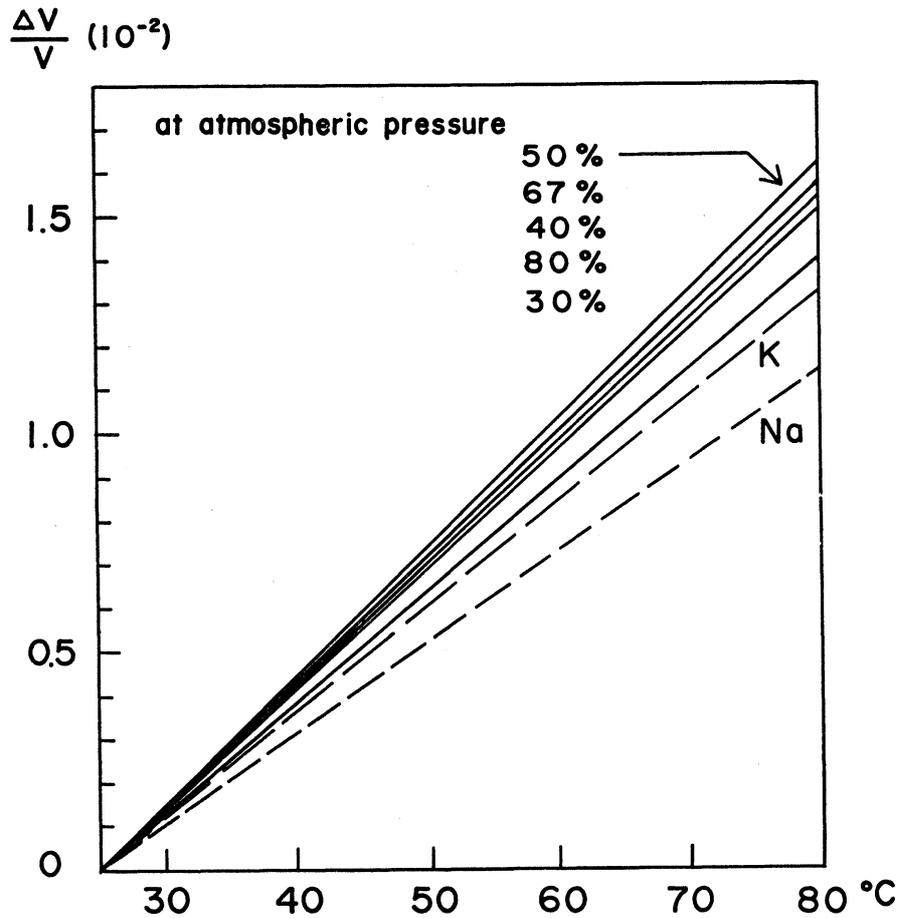
測定は, 常圧 (1気圧) から約 3000kg/cm² 迄行なわれ, 第2図には 5000kg/cm² 迄外挿してある。この結果を用いて, κ ($\equiv -\frac{\Delta V}{V\Delta P}$) を求めてみると, 第3図及び第1表が得られる。

第3図には, 参考のために Bridgman⁽⁸⁾ による pure K と pure Na の圧縮率の圧力依存を示してある (点線)。

第1表 各濃度別圧縮率。0% (pure Na) と 100% (pure K) は Bridgman⁽⁸⁾ による値。

	$C_K(\%)$		0	30	40	50	67	80	100
	Press. (kg.cm ⁻²)								
$\kappa \times 10^5$ (kg ⁻¹ .cm ²) (T=25°C)	0~500			1.54	1.80	1.91	2.30	(1.89)	
	0~1000	1.53		1.51	1.75	1.87	2.22	(1.47)	3.30
	0~2000	1.50		1.45	1.66	1.78	2.10	(0.80)	3.08
	0~3000	1.46		1.39	1.58	1.71	2.00	(0.56)	2.89
	0~5000	1.39		1.30	1.47	1.59	1.86	(0.37)	2.61

第3図 室温 (25°C) における各濃度 (at.%K) 毎の圧縮率の圧力依存を示す。圧力の増加につれて次第にその絶対値が小さくなることが判る。点線は Bridgman⁽⁸⁾ による K と Na の圧縮率の変化である。



第4図 各濃度 (at. % K) 毎の常圧下での $\left(\frac{\Delta V}{V} - T\right)$ の関係で、室温 (25°C) での体積を基準にとって描かれてある。実測した温度範囲では直線的变化をなすことが判る。

(2) 熱膨張係数 (β)

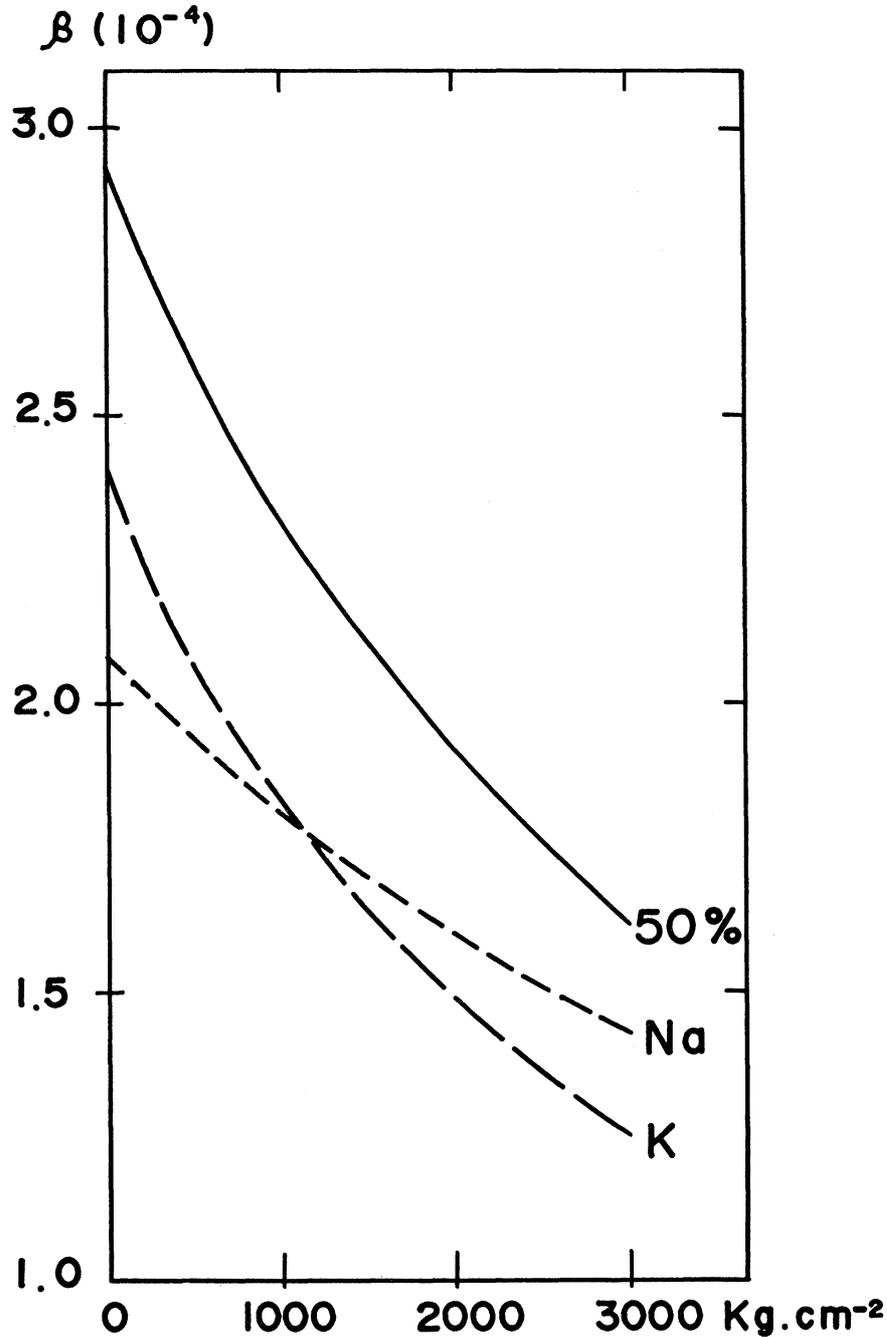
測定は試料の融点から 80°C 位迄の温度範囲で常圧の下で行なった。得られた $\left(\frac{\Delta V}{V} - T\right)$ の関係を 25°C の体積を基準に取って示すと第4図の如くなる。

図には約5回の昇温と降温の平均値が示されており、変化の大きいものから並べると、50%, 67%, 40%, 80%, 30%の K 原子濃度をもつ合金の順になっている。図中の点線は Bridgman⁽⁸⁾ による K と Na の実測値をグラフにしたものであって、合金の方が膨張し易いことが判る。

常圧下では、図より明らかに $\left(\frac{\Delta V}{V} - T\right)$ の関係は直線的である。従って熱膨張係数 $\beta \left(\equiv \frac{\Delta V}{V \Delta T}\right)$ もこの温度範囲で各合金について一定値が得られる。求められた β の値を第2表

第2表 各濃度毎の熱膨張係数

C_K (%)	0	30	40	50	67	80	100
$\beta \times 10^4$ (deg. ⁻¹) (10~80°C, 1kg. cm ²)	2.07	2.55	2.80	2.95	2.86	2.75	2.41



第5図 50at.%合金の β の圧力依存, 参考のため Bridgman⁽⁸⁾によるNa, Kの β の圧力依存を示しておく(点線)。

に挙げる。参考迄に0%(pure Na), 100%(pure K)についての Bridgman⁽⁸⁾による値を示しておく。

以上 κ, β の値を見て興味あることは, κ は67at.%合金が最大であるのに β の方は50at.%合金が最大となることである。

次に熱膨張係数の圧力依存を50at.%合金について調べてみた。第5図にその結果を示す。

図中の点線は pure Na, pure K の Bridgmanによる結果⁽⁸⁾を示している。 β は圧力が決まれば, 温度によらずに一定であるということが第4図から予想されるので, 50at.%合金の常圧と

1000kg. cm⁻²での β の値は次の様になる。

$$\text{常 圧} \dots\dots\dots \beta = 2.95 \times 10^{-4} \text{ deg.}^{-1}$$

$$1000\text{kg/cm}^2 \dots\dots \beta = 2.32 \times 10^{-4} \text{ deg.}^{-1}$$

即ち、圧力の増加に伴い β は急激に減少してゆくことが判る。

4. 結 論

Knight shift の係数 K は温度と体積の関数であるから、

$$K = K(V, T) \text{ より}$$

$$\frac{1}{K} \left(\frac{\partial K}{\partial T} \right)_P = - \frac{1}{K} \left(\frac{\partial K}{\partial P} \right)_T \cdot \frac{\beta}{\kappa} + \frac{1}{K} \left(\frac{\partial K}{\partial T} \right)_V \dots\dots\dots (1)$$

と書かれる。この事は周波数を用いて表わすと次の様になる。即ち、基準溶液中の Na 核の共鳴周波数 ν_0 と Na-K 合金の Na 核の共鳴周波数との差を $\Delta\nu$ とすれば、

$$\Delta\nu = K\nu_0 \dots\dots\dots (2)$$

であるから、これを用いて (1) 式を書き直すと、

$$\frac{1}{\Delta\nu} \left\{ \frac{\partial(\Delta\nu)}{\partial T} \right\}_P = - \frac{1}{\Delta\nu} \left\{ \frac{\partial(\Delta\nu)}{\partial P} \right\}_T \cdot \frac{\beta}{\kappa} + \frac{1}{\Delta\nu} \left\{ \frac{\partial(\Delta\nu)}{\partial T} \right\}_V \dots\dots\dots (3)$$

が得られる。前回報告した様に、左辺の $\left\{ \frac{\partial(\Delta\nu)}{\partial T} \right\}_P$ は殆ど圧力に依存せず、その値は 2.15 cps. deg.⁻¹ である⁽¹⁾。そこで第1表及び第2表から常温 (25°C)、常圧附近での種々の値が第3表の様
に得られる。但し第3表で、 $\Delta\nu$ の測定値は 7539 gauss の一定磁場中で得られた値である。

第3表の値を (3) 式に代入し計算すれば第4表が得られる。

第3表

C_K (%)	30	40	50	67	80
$\left\{ \frac{\partial(\Delta\nu)}{\partial P} \right\}_T$ (cps.kg ⁻¹ . cm ²)	-38×10^{-3}	-43×10^{-3}	-48×10^{-3}	-51×10^{-3}	-56×10^{-3}
$\Delta\nu$ (cps)	10980	11320	11610	12110	12450
β/κ (kg. cm ⁻² . deg. ⁻¹)	16.56	15.56	15.45	12.43	14.55

第4表 各濃度毎の(1)式の各項の値

C_K (%)	$\left\{ \frac{1}{K} \left(\frac{\partial K}{\partial T} \right)_P \right\} \times 10^4 (\text{deg.}^{-1})$	$\left\{ -\frac{1}{K} \left(\frac{\partial K}{\partial P} \right)_T \cdot \frac{\beta}{\kappa} \right\} \times 10^4 (\text{deg.}^{-1})$	$\left\{ \frac{1}{K} \left(\frac{\partial K}{\partial T} \right)_V \right\} \times 10^4 (\text{deg.}^{-1})$
0 (pure Na)	+1.5	+0.8	+0.7
30	1.96	0.57	1.39
40	1.90	0.59	1.31
50	1.85	0.64	1.21
67	1.78	0.52	1.26
80	1.73	0.65	1.08

通常の $\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)$ の測定は、定圧のもとで行なわれるのに反し、その理論計算は定容の仮定のもとでなされることが多い。定圧下の測定においては、 $\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)$ は純粹の温度変化の影響を示さないうで、その中には変温に伴う体積変化の影響も含んでいる。第4表の中の $\frac{-1}{K}\left(\frac{\partial K}{\partial P}\right)_T \cdot \frac{\beta}{\kappa}$ が、熱膨張の影響を示す量である。これを見ればわかる様に、その影響が可成り大きい。第4表に pure Na についての G. B. Benedek と T. Kushida⁽³⁾ による値を参考のため挙げておいた。定圧温度変化率（左端の括弧内）への、熱膨張効果の項（真中の括弧内）と定容温度変化率（右端の括弧内）とによる寄与が、pure Na の場合ほぼ同程度であるのに比し、合金になると 80at.% を除いて、後者の方の寄与が、2倍から3倍近く大きくなることが結論される。そして、定容温度変化率に着目すると、合金になれば pure Na のときのその約2倍位に大きくなっていることが判る。

Knight shift の係数 K の式

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

において、 $\chi \Omega$ は体積のみの関数で、温度によらないとみなしてよいから^{(3), (9)}

$$\frac{1}{K} \left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{P_F} \left(\frac{\partial P_F}{\partial T}\right)_V \dots\dots\dots (4)$$

となり、 $\frac{1}{K} \left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_V$ を知ることは、Fermi level にある伝導電子が核の位置に見出される確率の平均値 P_F が、体積を一定にした時、温度と共にどの様になってゆくか、つまりいかに格子振動の影響を受けるかを知ることが出来るわけである⁽³⁾。

合金において(4)式の値が pure Na の約2倍になっていることは、伝導電子が核の位置で見出される確率の温度変化率が Na の時の約2倍になることを表わし、興味深いことである。

以上は、Na-K 合金の Na 核の立場から色々議論したが、同合金の K 核の NMR signal を観測して K の方の立場からも以上の事を議論したく、計画実施中である。

圧縮率測定装置の製作に当って、全面的に御協力戴いた、国鉄鹿兒島駅工機部の皆様方に厚く御礼申し上げます。又、本研究に多大の御援助御指導を戴いた榎屋広近助教授に感謝する。

Résumé

Measurements of the compressibility and the thermal expansion of Na-K metal alloys have been made, which have liquid phases at room temperature and atmospheric pressure.

The temperature dependence of Na Knight shift in Na-K alloys at constant volume has been deduced from the previous and present data.

It is regarded that at constant volume the temperature dependence of Knight shift is mainly due to that of $P_F \equiv \langle |\psi(0)|^2 \rangle_F$, therefore informations on temperature dependence of P_F at constant volume could be obtained.

The results thus obtained at room temperature and atmospheric pressure are as follows.

$C_K(\%)$	$\beta \times 10^4 (\text{deg.}^{-1})$	$\kappa \times 10^5 (\text{kg}^{-1} \cdot \text{cm}^2)$	$\frac{1}{K} \left(\frac{\partial K}{\partial T} \right)_V \times 10^4 (\text{deg.}^{-1})$
30	2.55	1.54	1.39
40	2.80	1.80	1.31
50	2.95	1.91	1.21
67	2.86	2.30	1.26
80	2.75	1.89	1.08

C_K : concentration of K (at. %) in Na-K alloys.

References

- (1) H. Enokiya, T. Kawano and S. Nakamura, Science Reports of Kagoshima University, **14**, 43 (1965).
- (2) W. D. Knight, Solid State Physics II. (Academic Press 1956), 93.
- (3) G. B. Benedek and T. Kushida, The Physics and Chemistry of Solids **5**, 241 (1958).
- (4) L. Rimai, Harvard University Thesis, May (1959).
- (5) A. Blandin, E. Daniel and J. Friedel, The Philosophical Magazine **4**, 180 (1959).
- (6) L. M. Roth, T. R. No. 267, Cruft Laboratory, Harvard University, Cambridge, Mass. (1957).
- (7) P. W. Bridgman, The Physics of High Pressure, (1958).
- (8) P. W. Bridgman, Collected Experimental Papers III, Harvard University Press (1964).
- (9) D. Pines, Solid State Physics I (Academic Press 1955), 367.