

University of Groningen

The knight shift in liquid alkali and gallium alloys

Molen, Sjitze Bernhard van der

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

1971

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Molen, S. B. V. D. (1971). *The knight shift in liquid alkali and gallium alloys*. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

SAMENVATTING

In dit proefschrift wordt de Knight-verschuiving van de componenten in vloeibare alkali- en galliumlegeringen beschreven als functie van de samenstelling. De Knight-verschuiving in een metaal is een gevolg van de magnetische wisselwerking tussen de gepolariseerde geleidingselectronen en de kernen. De belangrijkste grootheden waardoor de Knight-verschuiving K wordt bepaald zijn de spinsusceptibiliteit per volume eenheid van de geleidingselectronen, χ_s , het atomaire volume Ω_0 en de waarschijnlijkheidsdichtheid van de geleidingselectronen ter plaatse van de kern $\langle |\psi(0)|^2 \rangle_{E_F}$ (alleen de elektronen aan het Fermi niveau geven een bijdrage tot de Knight-verschuiving). Iedere verandering van de verschuiving bij het legeren moet worden beschreven in termen van deze grootheden. De Knight-verschuiving is voor alkalilegeringen sterker afhankelijk van de samenstelling dan voor de meeste andere legeringssystemen. Bovendien is de electronenstructuur van de alkalimetalen eenvoudiger dan die van de meeste andere metalen. Het is daarom te verwachten dat de eigenschappen van alkalilegeringen gemakkelijker theoretisch kunnen worden verklaard dan die van andere legeringssystemen.

In hoofdstuk 1 is een overzicht gegeven van de reeds bestaande kennis omtrent diverse grootheden, die voor het bepalen van de Knight-verschuiving in de zuivere alkalimetalen van belang zijn.

Hoofdstuk 2 is gewijd aan het gedrag van alkalimetalen bij het legeren en de geschiktheid van alkalilegeringen voor het meten van de Knight-verschuiving. In hoofdstuk 3 is een overzicht gegeven van de gebruikte experimentele methodes bij dit onderzoek.

In de Na-K-, K-Rb-, K-Cs- en Rb-Cs-systemen is het verband tussen de Knight-verschuiving en de concentratie c van één van de componenten lineair. Dit is een reden om te verwachten dat de theoretische beschrijving van de resultaten tamelijk eenvoudig moet zijn. In een eerste benadering hebben we geprobeerd de verandering van de Knight-verschuiving van de „gastheerkernen” als functie van de concentratie van de „gastatomen” te berekenen met behulp van dichtheidsoscillaties, ontstaan door de verstrooiing van de elektronen aan de gastatomen (hoofdstuk 4). Deze methode was gebruikelijk op het moment dat deze metingen werden begonnen, maar kan alleen worden gebruikt voor legeringen met een kleine hoeveelheid gastatomen. Het lineaire gedrag van de Knight-verschuiving met de samenstelling evenwel, kan er zeker niet mee worden verklaard.

Het in alle onderzochte binaire alkalilegeringen gevonden lineaire verband tussen K en c deed vermoeden dat een soortgelijk verband ook voor ternaire legeringen zou gelden. Dit bracht ons op het idee om series ternaire legeringen te maken, waarbij de Knight-verschuiving voor een bepaalde component niet verandert over het hele concentratiegebied. De experimenten aan de K-Rb-Cs legeringen laten zien dat dit binnen zekere grenzen is vervuld voor geschikt gekozen verhoudingen van de concentraties van kalium en cesium (hoofdstuk 5). Bovendien leidde een analyse van deze experimenten en van die aan de binaire legeringen, tot de aanname dat de waarschijnlijkheidsdichtheid van de geleidingselectronen ter plaatse van de kern in de legeringen voor het gehele concentratiegebied bij benadering constant is. Dit wordt bevestigd door berekeningen, met behulp van pseudopotentialen, zoals in hoofdstuk 6 is beschreven. Door deze aanname wordt de verandering van de Knight-verschuiving herleid tot de verandering van de spinsusceptibiliteit van de geleidingselectronen per atoom.

Voor de „ideale” legeringen K-Rb, K-Cs en Rb-Cs zijn twee benaderingen voor de susceptibiliteit gebruikt: a) de vrije electronenbenadering waarbij de afhankelijkheid van Ω_0 het sterkst is en b) een benadering waarbij χ_s voor de legeringen wordt bepaald door interpolatie tussen de waarden voor de zuivere metalen. In het laatste geval is de susceptibiliteit nauwelijks afhankelijk van Ω_0 en is het lineaire verband tussen K en c een gevolg van de veronderstelde additiviteit van de volumina. In de vrije-electronenbenadering wijken de theoretisch berekende waarden voor de Knight-verschuiving slechts weinig af van zo'n lineair verband.

De experimentele resultaten voor K-Cs en Rb-Cs komen kwantitatief overeen met de theoretische waarden, bepaald in de benadering van een constante $\langle |\psi(0)|^2 \rangle_{E_F}$ en de χ_s waarden verkregen door interpolatie. In het geval van Rb-Cs liggen de experimentele waarden ergens tussen de theoretische waarden voor de twee benaderingen.

Voor de natriumlegeringen kunnen de experimentele resultaten slechts worden verklaard als we aannemen dat de variatie van de susceptibiliteit per eenheid van volume wordt gecompenseerd door een niet exact lineair verband van het gemiddelde atomaire volume met de concentratie en een kleine verandering van $\langle |\psi(0)|^2 \rangle_{E_F}$, zodanig dat min of meer toevallig K een lineaire functie van c wordt.

Hoofdstuk 6, sectie 2 bevat een semi-kwantitatieve beschrijving van de resultaten in termen van “Augmented Plane Waves”. Hierbij wordt gebruik gemaakt van de vrije electronenbenadering voor de susceptibiliteit en een aangepaste normeringsprocedure voor de legering.

Als voorbeeld van het gedrag van de Knight-verschuiving in legeringen bestaande uit meerwaardige metalen zijn onderzocht Ga-In, Ga-Sn and Ga-Zn. De verschuiving in deze legeringen is veel kleiner dan in de alkalilegeringen. In twee van de systemen (Ga-Sn en Ga-Zn) treedt er naast een verandering van het volume ook een verandering van het aantal electronen per atoom op. De resultaten voor de galliumlegeringen tonen duidelijk aan, dat de verklaringen voor het gedrag van de verschuiving in deze meer gecompliceerde systemen een nauwkeurige kennis van de electronenstructuur in dit soort vloeibare legeringen vereist.

Aan het tot stand komen van dit proefschrift hebben velen hun medewerking verleend. In het bijzonder ben ik dank verschuldigd aan de hieronder te noemen personen en instanties. De afdeling anorganische chemie van het Scheikundig Laboratorium der Rijksuniversiteit, in het bijzonder Drs. B.P. Knol, die mij op weg heeft geholpen bij het oplossen van moeilijkheden van preparatieve aard. Mede door hem, werd ik geattendeerd op de mogelijkheid gebruik te maken van de glove-box van het Centraal Technisch Instituut T.N.O. Apeldoorn. Tijdens de werkperiodes bij dit Instituut zijn de adviezen en de hulpvaardigheid van de heer J.F.M.Rhode van grote betekenis geweest.

Het benodigde glaswerk werd vervaardigd door de heer E.N.H.Kuperus. Waardevolle technische assistentie verleenden de heren J.G.Broeze en J.Numan bij de ontwikkeling en het onderhoud van de electronische apparatuur. Het verwijderen van de zeer reactieve alkali resten in het gebruikte glaswerk werd verzorgd door de heer J.H.Krist.

Tot de medewerkers van de kernspinresonantiegroep die hebben bijgedragen tot dit onderzoek behoorden in de loop der tijd, Drs. G.G.Draisma en de heer M.W.Keuning.

De theoretische verklaring van de metingen is voor een aanzienlijk deel tot stand gekomen in samenwerking met de heer J.L.van Hemmen, Dr. H.P. van de Braak, Prof.Dr. W.J.Caspers en Drs W.Smit. De rekenprogramma's voor het bepalen van de faseverschuivingen en de roostersommen werden geschreven en toegepast door Drs. J.Kraak en de heer J.M.Jansen, medewerkers van het Rekencentrum der Rijks Universiteit te Groningen.

De in dit proefschrift voorkomende figuren zijn alle getekend door de heer J.F.M.Wieland. Voor de snelheid en nauwgezetheid waarmee dit gebeurde, zeg ik hem hartelijk dank.

26/11
1977