

фенилазида [16] в 5 мл сухого эфира выдерживали в темноте при комнатной температуре в течение 30 суток. Выпавшие аддукты IVa, б кристаллизовали из спирта.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ohno M.—Tetrah. Lett., 1963, p. 1753.
2. Wolinsky J., Chan D., Novac R.—Chem. Ind., 1965, N 17, p. 720.
3. Makosza M., Kasprovicz A.—Bull. Acad. Polon., Sci., s. sci. chim., 1974, v. 22, N 6, p. 467.
4. Graefe J., Adler M., Muhlerstadt M.—Z. Chem., 1975, v. 15, p. 14.
5. Kuehne M. E., King J. C.—J. Org. Chem., 1973, v. 38, N 2, p. 304.
6. De Graaf S. A. G., Pandit U. K.—Tetrahedron, 1973, v. 29, N 24, p. 4263.
7. De Graaf S. A. G., Pandit U. K.—Tetrahedron, 1974, v. 30, N 9, p. 1115.
8. Полозов Г. И., Тищенко И. Г., Абрамов А. Ф.—ЖОрХ, 1980, т. 16, № 4, с. 765.
9. Макоша М.—Успехи химии, 1977, т. 46, № 12, с. 2174.
10. Хусид А. Х., Сорокина Н. Ю.—ЖОрХ, 1983, т. 19, № 2, с. 263.
11. Munk M. E., Kim Y. K.—J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, N 6, p. 2213.
12. Frischleder H., Graefe J., van Phiet H., Mechstaedt M.—Tetrahedron, 1969, v. 25, N 10, p. 2081.
13. Acharya S. P.—Tetrah. Lett., 1966, p. 4117.
14. Muller K. H., Kaiser C., Pillat M., Zipperer B., Froom M., Fritz H., Hunkler D., Prinzbach H.—Chem. Ber., 1983, v. 116, N 7, s. 2492.
15. Kropp P. J., Heckert D. C., Flautt T. J.—Tetrahedron, 1968, v. 24, N 3, p. 1385.
16. Физер Л., Физер М.—Реагенты для органического синтеза, М., 1971, т. 4, с. 25.

Поступила в редакцию  
12.09.83.

НИИ ФХП

УДК 539.89 : 538 : 669.018

В. М. ДОБРЯНСКИЙ, Н. Ф. ЛУГАКОВ

### УЧЕТ НЕЛИНЕЙНОСТИ В ТЕОРИИ БИНА—РОДБЕЛЛА

В работах [1—3] показано, что арсенид марганца, ферромагнитный при нормальных условиях, имеет при  $T_c = 318$  К переход 1-го рода из ферромагнитного состояния в парамагнитное и при  $T_c = 145$  К переход 1-го рода из метамагнитного состояния в ферромагнитное. Эти фазовые переходы связаны с изменением магнитного момента атома марганца  $\Delta\mu = 0,01\mu_B$  при  $T_c = 318$  К и  $\Delta\mu = 0,6\mu_B$  при  $T_c = 145$  К (где  $\mu_B$  — магнетон Бора) и сопровождаются изменением относительного объема кристаллической решетки  $\Delta V/V_0 = 0,01$  и  $0,115$  соответственно [4, 5].

Для объяснения природы и характера наблюдаемых в арсениде марганца фазовых переходов предложен ряд моделей, в частности обменно-стрикционная модель Бина — Родбелла [6].

В обменно-стрикционной модели Бина — Родбелла за основу принята линейная функция температуры перехода и изменения удельного объема кристаллической решетки при фазовом магнитном переходе

$$T_c = T_0 (1 + \beta \Delta V/V_0), \quad (1)$$

где  $T_0$  — температура Кюри для несжимаемого ферромагнетика;  $\beta$  — постоянный коэффициент.

При построении фазовой РТН-диаграммы магнитных превращений в арсениде марганца [3] были измерены изменения объема кристаллической решетки при фазовых переходах в диапазоне температур 77—350 К и давлений до  $10^3$  ГПа (рис. 1, кривая 2). Для сравнения (рис. 1, кривая 1) приведены результаты расчетов изменения объемов при фазовом переходе по теории Бина — Родбелла.

Для согласования расчетных и экспериментальных данных представляется справедливым использование в теории Бина — Родбелла вместо зависимости (1) нелинейной функции вида:

$$T_c = T_0 \left[ 1 + \beta \frac{\Delta V_0}{V_0} + \frac{1}{2} \gamma \left( \frac{\Delta V}{V_0} \right)^2 \right], \quad (2)$$

где  $\beta = 2,07$  и  $\gamma = -105,4$  — постоянные коэффициенты, полученные аппроксимацией зависимости  $T_c = f(\Delta V/V_0)$  (см. рис. 1, кривая 2).

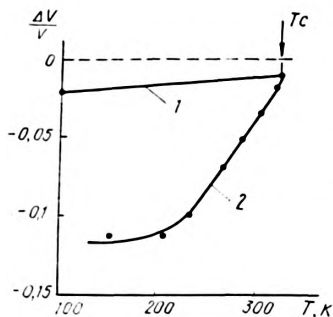
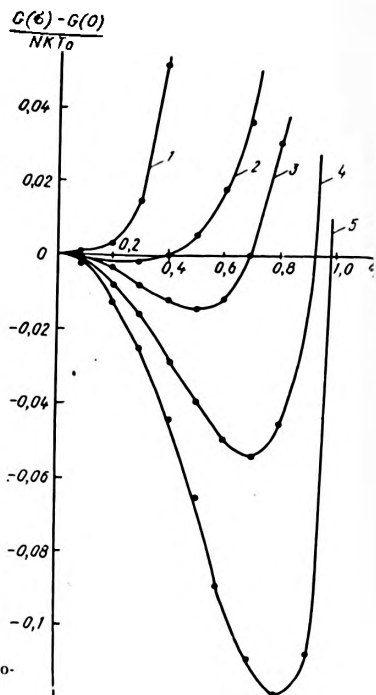


Рис. 1. Температурная зависимость изменения относительного объема при фазовом переходе ферромагнетик-парамагнетик

Рис. 2. Расчетные кривые изменения термодинамического потенциала Гиббса



Для анализа процесса магнитного упорядочения можно использовать следующее выражение термодинамического потенциала Гиббса [6, 7]:

$$G = -\frac{1}{2} N h T_0 \left[ 1 + \beta \left( \frac{\Delta V}{V_0} \right) + \frac{\gamma}{2} \left( \frac{\Delta V}{V_0} \right)^2 \right] \sigma^2 + \frac{V_0}{2K} \left( \frac{\Delta V}{V_0} \right)^2 + N k T \left[ \frac{1}{2} \ln(1 - \sigma^2) + \sigma \operatorname{arctg} \sigma \right] + H \sigma_0 \sigma + p \Delta V, \quad (3)$$

где  $K = -1/V \cdot dV/dp$  — изотермическая сжимаемость;  $N$  — концентрация магнитных моментов;  $k$  — константа Больцмана;  $\sigma$  — намагниченность вещества;  $H \sigma_0 \sigma$  и  $p \Delta V$  — члены термодинамического потенциала, которые в первом приближении независимы от объема кристаллической решетки вещества.

Обозначив  $\alpha = \frac{1}{2} N k$ ,  $v = \Delta V/V_0$  и подставив в [3], получим:

$$G = -\alpha T_0 \sigma^2 - \alpha \beta T_0 \sigma^2 v - \frac{\gamma}{2} \alpha T_0 \sigma^2 v^2 + \frac{V_0 v^2}{2K} + 2\alpha T \left[ \frac{1}{2} \ln(1 - \sigma^2) + \sigma \operatorname{arctg} \sigma \right] + \text{const}, \quad (4)$$

откуда

$$g(\sigma) = \frac{G}{\alpha T_0} = -\sigma^2 - \beta \sigma^2 v - \frac{\gamma}{2} \sigma^2 v^2 + \frac{V_0 v^2}{2K \alpha T_0} + 2 \frac{T}{T_0} \left[ \frac{1}{2} \ln(1 - \sigma^2) + \sigma \operatorname{arctg} \sigma \right] + \text{const}. \quad (5)$$

Считая  $K_0 = V_0 / K a T_0$ , получим:

$$g(\sigma) = -\sigma^2 - \beta \sigma^2 v - \frac{\gamma}{2} \sigma^2 v^2 + \frac{K_0}{2} v^2 + 2\tau \left[ \frac{1}{2} \ln(1 - \sigma^2) + \sigma \operatorname{arctg} \sigma \right] + \text{const}, \quad (6)$$

где  $\tau = T/T_0$ .

Минимизируя (6) по объему, можно вычислить равновесный объем при фазовом переходе

$$v_p = \frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\beta \sigma^2}{K_0 - \gamma \sigma^2}. \quad (7)$$

Подставив выражение (7) в (6), будем иметь:

$$g(\sigma) = \sigma^2 - \frac{\beta^2 \sigma^4}{2(K_0 - \gamma \sigma^2)} + 2\tau \left[ \frac{1}{2} \ln(1 - \sigma^2) + \sigma \operatorname{arctg} \sigma \right] + \text{const}. \quad (8)$$

Полагая  $\alpha = 4 \cdot 10^{-1}$  Дж/град,  $V_0 = 10^{-6}$  м<sup>3</sup>,  $T_0 = 304,5$  К,  $K_0 = 1,82 \cdot 10^2$ ,  $K = 4,5 \cdot 10^{-1}$  м<sup>2</sup>/Н, рассчитаем для различных значений  $\tau$  изменение в зависимости от намагниченности функции

$$\frac{G(\sigma) - G(0)}{N K_0 T_0}. \quad (9)$$

Результаты вычислений термодинамического потенциала Гиббса (9) представлены на рис. 2, где кривая 1 рассчитана при значении

$$\tau = T/T_0 = 1; 2 - 0,97; 3 - 0,9; 4 - 0,8; 5 - 0,7.$$

Для значения  $\tau = 1$  минимум термодинамического потенциала Гиббса соответствует парамагнитному состоянию  $\sigma = 0$ . При значениях  $\tau < 1$  на кривых термодинамического потенциала наблюдается минимум при значениях намагниченности, отличных от нуля.

В расчетах Бина—Родбелла [6] минимум термодинамического потенциала Гиббса соответствовал неупорядоченному парамагнитному состоянию, а локальный минимум на кривых отвечал упорядоченному ферромагнитному состоянию. Фазовый переход в этом случае рассматривался как переход 1-го рода из метастабильного упорядоченного состояния в стабильное парамагнитное состояние.

В отличие от этого на кривых термодинамического потенциала, рассчитанных при введении в теорию Бина—Родбелла нелинейной зависимости вида (2), наблюдается минимум, соответствующий только упорядоченному магнитному состоянию. В результате ферромагнитное состояние при  $T < T_0 = T_c$  будет стабильным во всей области его существования.

Этот вывод представляется справедливым, так как ниже температуры Кюри  $T_c = T_0$  при отсутствии внешних сил не удалось получить устойчивого парамагнитного состояния [3].

Таким образом, учет нелинейного характера зависимости  $T_c = f(\Delta V/V_0)$  в теории Бина—Родбелла позволяет получить расчетное поведение намагниченности арсенида марганца от температуры, близкое к экспериментальному. Дальнейшее уточнение хода этих зависимостей возможно осуществить при учете в теории Бина—Родбелла временного значения сжимаемости  $k = f(\sigma)$ , анизотропии деформации кристаллической решетки при фазовом переходе и ряда других факторов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bates L. F.—Phil. Mag., 1929, v. 8, p. 714.
2. Bates L. F.—Phil. Mag., 1934, v. 17, p. 783.
3. Сирота Н. Н., Говор Г. А., Добрянский В. М.—Докл. АН СССР, 1979, т. 246, № 2, с. 310.
4. Sirota N. N., Vasilev E. A., Govor G. A.—J. Phys., 1971, v. 32, p. c1-978.
5. Hall E. L., Schwartz L. H. et al.—J. Appl. Phys., 1970, v. 41, p. 939.
6. Bean C. P., Rodbell D. S.—Phys. Rev., 1962, v. 126, p. 104.
7. Завадский Э. А., Вальков В. И. Магнитные фазовые переходы.—Киев, 1980.