

ВОЗМОЖНОСТЬ СИЛЬНОГО РАЗОГРЕВА ФОТОХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ПОД ВЛИЯНИЕМ СЛАБЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ*

Рассмотрена открытая фотохимическая система, которая поддерживается в неравновесном стационарном состоянии за счет лазерного излучения. В результате фотолиза образуются радикалы, которые затем могут рекомбинировать. Показано, что в этой реакционной системе при определенных условиях могут возникать три стационарных состояния с разными температурами, из которых два являются устойчивыми, третье – неустойчивым. Меняя вероятность геминальной рекомбинации и скорость объемного процесса, путем изменения внешнего магнитного поля можно нарушить устойчивость стационарного состояния и перевести систему в другое стационарное состояние, осуществив тем самым сильный разогрев системы.

Ключевые слова: фотохимическая система, радикалы, рекомбинация, магнитные эффекты, стационарные состояния, фазовый переход, гистерезис.

Введение

Влияние магнитных полей на химические процессы давно привлекает внимание исследователей. Первые попытки относятся еще к концу XIX в. Большинство этих попыток чаще всего давало отрицательные результаты, а сообщение о наблюдении эффекта обычно не подтверждалось последующими экспериментами. Долгие годы единственным надежно установленным и воспроизводимым экспериментальным результатом была магнитная преддиссоциация молекул йода в газовой фазе [1].

В 1970-е гг. ситуация коренным образом изменилась. В это время сформировались физически ясные представления о том, как сравнительно слабые постоянные и переменные магнитные поля порядка нескольких эрстед или нескольких десятков эрстед при определенных условиях могут заметным (региструемым) образом влиять на скорости химических реакций в конденсированной фазе. Речь идет о таких важных и широко распространенных процессах, как реакции с участием парамагнитных партнеров. Это реакции рекомбинации радикалов, реакции радикалов с триплетными молекулами и с парамагнитными комплексами, реакции между триплетными молекулами и т. д.

Приведем ряд экспериментальных результатов по влиянию магнитных полей на химические реакции. В работе [2] обнаружено

влияние магнитного поля в реакции пентафторбензилхлорида с бутиллитием в гексане. Показано, что соотношение между выходами продуктов рекомбинации меняется на 30–40%. В работе [3] зафиксировано влияние поля на выход радикалов в реакции переноса электрона на триплетно-возбужденную молекулу красителя от доноров – галогенопроизводных анилина. В статье [4] установлено влияние магнитного поля на реакцию эмульсионной полимеризации полистирола, индуцированной фотораспадом дибензилкетона. Магнитное поле изменяло здесь средний молекулярный вес полистирола. Ряд интересных результатов был получен в реакциях отрыва атомов водорода электронно-возбужденными триплетными молекулами. Было показано, что магнитный эффект существенно повышается (до 30%) при проведении реакций в мицеллярных растворах [5]. Есть много экспериментальных результатов по влиянию переменных магнитных полей на радикальные реакции [6]. Влияние переменных полей носит резонансный характер, поэтому возможно заметное влияние, даже если эти поля очень слабые. Однако многочисленные исследования показывают, что обычно влияние магнитного поля на химические реакции мало, составляет несколько процентов, и довольно редко – несколько десятков процентов.

Было установлено, что механизм влияния магнитного поля не связан с изменени-

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 05-03-32651) и Рособразования (инновационный образовательный проект № 456 от 05 июня 2007 г.).

ем энергетики процесса или с ориентирующим влиянием поля на электронные спины парамагнитных частиц в силу малости энергии тех взаимодействий, которые ответственны за обсуждаемые магнитные эффекты. Например, энергия сверхтонкого взаимодействия в CH_3 радикале на 5 порядков меньше, чем тепловая энергия при комнатной температуре.

Магнитный эффект проявляет себя в конкуренции различных каналов превращения в элементарных стадиях реакции и обусловлен зависимостью эффективности химического процесса от спинового состояния пары реагирующих частиц, а также магниточувствительностью переходов между спиновыми состояниями – модель радикальных пар [6–9]. Поэтому в большинстве случаев говорят о кинетическом магнитном эффекте в реакциях.

Вопрос о влиянии слабых магнитных полей на биохимические реакции и на живые системы также имеет давнюю историю. Значительный материал надежно показывает, что магнитные эффекты в биохимических процессах вполне реальны и иногда очень значительны. В неравновесной термодинамике хорошо известно, что даже малые возмущения могут вызвать большие последствия в нелинейных системах, где важную роль играют обратные связи. Причиной этого является нарушение устойчивости состояний и изменение режима процесса. Обычно химические реакции описываются нелинейными кинетическими уравнениями, поэтому при определенных условиях малые возмущения могут вызвать большие эффекты. В биологических системах встречается несколько типов явлений, свидетельствующих о нелинейности протекающих в них процессов. Можно думать, что в таких системах сильное влияние слабых магнитных полей тоже может быть обусловлено нарушением устойчивости стационарных состояний и переходом системы или ее части в другой режим поведения.

Известно несколько фотохимических систем, в которых экспериментально удавалось наблюдать несколько стационарных состояний и неравновесные переходы между ними. Так, в работе [10] изучалась реакция димеризации радикалов фторсульфата под действием лазерного излучения в газовой фазе. Благодаря излучению система поддерживалась в неравновесном состоянии. Существенным свойством рассматри-

ваемого процесса является поглощение света только мономером. Процесс сопровождается разогревом системы. Было экспериментально показано, что при температуре выше 373 К существует только одно стационарное состояние, а при более низких температурах устойчивы два состояния системы – одно с высокой, а другое с низкой поглощательной способностью.

Бистабильность такого же типа экспериментально наблюдалась в освещенном водном растворе *o*-крезолфталеина (ОСР) [11]. Эта слабая кислота диссоциирует в водном растворе в соответствии с уравнением. Благодаря лазерному излучению, которое поглощается только основанием, происходит разогрев системы. При температурах меньших 300 К (при $pH \approx 9$) наблюдалось два стационарных состояния с разными поглощательными способностями.

В работе [12] на примере классической тримолекулярной модели (брюсселятора) проанализирована возможность нарушения устойчивости стационарного состояния и появления предельного цикла под действием внешнего магнитного поля.

Постановка задачи

Для объяснения сильного влияния магнитных полей в биологических системах недостаточно использовать только модель радикальных пар, которая в обычных условиях предсказывает довольно малые эффекты, в лучшем случае около десяти процентов. Можно думать, что в биологических системах сильное влияние слабых магнитных полей может быть обусловлено нарушением устойчивости стационарных состояний и переходом системы в другой режим поведения. Необходимым условием такого влияния является наличие магниточувствительной стадии в рассматриваемой модели, например реакции рекомбинации радикалов. Следовательно, поиск сравнительно простых, но достаточно реалистических систем, в которых сильное влияние магнитного поля возможно, представляет значительный интерес. При этом в поле зрения в первую очередь попадают открытые химические системы, находящиеся вдали от равновесия.

В данной работе рассмотрены особенности проявления магнитных взаимодействий в реакциях с участием радикальных пар в условиях нарушения устойчивости для про-

стейшей фотохимической системы. Эта система описывает обратимую реакцию диссоциации под действием внешнего излучения (лазера) с образованием двух радикалов. Механизм этой реакции состоит из двух стадий: рождение геминальной пары радикалов и их последующая рекомбинация в объемном процессе.

Предполагается, что внешние магнитные поля, изменяя константы скоростей процессов с участием радикалов, в состоянии при определенных условиях нарушают устойчивость стационарных состояний и переводить систему из одного стационарного состояния в другое, заметно отличающееся по свойствам от первоначального.

Фотохимическая система

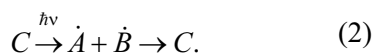
Рассматривается обратимая реакция диссоциации в конденсированной фазе



Реагирующая система поддерживается в неравновесном стационарном состоянии за счет внешнего излучения (лазера), под действием которого происходит распад исходной молекулы с образованием радикалов. Рассматриваемая система является открытой, так как может обмениваться энергией с резервуаром.

Сначала рассмотрим ситуацию, когда внешнее магнитное поле отсутствует, и покажем, что в рамках этой модели существуют три стационарных состояния. Здесь радикалы можно рассматривать как обычные реагенты без учета их внутренних спиновых состояний.

Механизм этой реакции можно представить в виде последовательности двух процессов. Первый включает в себя элементарные реакции, протекающие в геминальной клетке. Из молекулы предшественницы (C) под действием лазера рождается радикальная пара ($\dot{A} + \dot{B}$). Прежде чем разойтись и выйти в объем, радикалы могут рекомбинировать в исходную молекулу с некоторой вероятностью w , которая зависит от характера относительного движения радикалов и их реакционной способности



Второй процесс описывает объемную рекомбинацию радикалов



и, согласно кинетическому закону действия масс, скорость процесса (3) равна

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{dn_B}{dt} = -\frac{dn_C}{dt} = -Kn_A n_B, \quad (4)$$

где n_A, n_B, n_C – концентрации частиц A, B и C соответственно; K – константа скорости реакции. Везде далее ввиду очевидного равенства концентраций реагентов A и B ($n_A = n_B$) будем рассматривать только радикалы сорта A .

Энергию, поглощенную средой, будем описывать с помощью закона Бугера – Ламберта – Бера, предполагая, что на данной частоте генерации лазера поглощают только молекулы C . Интенсивность пучка I_{out} после прохождения лазерного излучения через вещество описывается формулой

$$I_{out} = I_0 \exp(-\varepsilon n_C l),$$

где I_0 – мощность падающего излучения; ε – коэффициент экстинкции вещества C ; l – длина кюветы. Тогда энергия I_{abs} , поглощаемая реагирующей системой в единицу времени равна

$$I_{abs} = I_0 - I_{out} = I_0(1 - \exp(-\varepsilon n_C l)). \quad (5)$$

Отметим, что при прохождении лазерного пучка через вещество излучение поглощается, и интенсивность пучка падает. Следовательно, система, вообще говоря, неоднородна, и необходимо принимать во внимание пространственную зависимость внутренней энергии и концентраций. Однако для упрощения мы будем предполагать, что интенсивность теплообмена и массообмена внутри реагирующей системы достаточно высока и неоднородность несущественна.

Мощность внешнего излучения эффективно влияет на эволюцию реагирующей системы. Средняя скорость образования радикалов N_{gem} сорта A в геминальной клетке равна

$$\frac{dN_{gem}}{dt} = \frac{I_{abs}}{h\nu}, \quad (6)$$

где ν – частота генерации лазера; h – постоянная Планка. Тогда скорость образования в объеме реагентов N_{bulk} сорта A в реакции (2), согласно соотношению (6), равна

$$\frac{dN_{bulk}}{dt} = \frac{dN_{gem}}{dt} (1 - w) = \frac{I_{abs}}{h\nu} (1 - w). \quad (7)$$

Принимая во внимание равенства (4) и (7), запишем скорость изменения средней концентрации радикалов A в реакции (1) с учетом геминального (2) и объемного (3) процессов:

$$\frac{dN_A}{dt} = \frac{I_{abc}}{V\hbar\nu}(1-w) - Kn_A^2, \quad (8)$$

где V – объем кюветы, в которой находится исследуемая жидкость.

Внутренняя энергия системы меняется за счет поглощения излучения и отдачи тепла резервуару, который находится при постоянной температуре T_0 . Среднюю скорость изменения внутренней энергии системы можно записать в виде

$$\frac{dE}{dt} = I_{abs} - \alpha(T - T_0), \quad (9)$$

где α – коэффициент теплоотдачи между реагирующей системой и резервуаром; T – средняя температура системы.

Константа скорости, входящая в уравнение (8), есть функция от температуры $K(T)$. Классическое выражение для ее описания, не учитывающее спиновое состояние реагентов, обычно записывают в виде [13]

$$K = \frac{\nu}{\tau_R} w \equiv \frac{\nu}{\tau_R} \frac{U\tau_R}{1 + U\tau_R},$$

где ν – объем реакционной зоны; τ_R – время нахождения реагентов в реакционной зоне; w – эффективность встречи; U – квазимономолекулярная скорость реакции, которую чаще всего записывают в виде закона Аррениуса

$$U(T) = U_0 \exp\left(\frac{A}{k} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right),$$

где U_0 – константа скорости при температуре T_0 (предэкспонент); A – энергия активации процесса (3); k – постоянная Больцмана.

Для того чтобы найти зависимость концентрации n_A от времени, необходимо решить дифференциальное уравнение (8). Однако интересующие нас стационарные состояния определяются условиями

$$\frac{dn_A}{dt} = 0; \quad \frac{dE}{dt} = 0, \quad (10)$$

и дифференциальные уравнения сводятся к алгебраическим.

На основе уравнений (8), (9), равенства (5) и условия (10), запишем систему уравнений, определяющую возникновение стационарных состояний в рассматриваемой реагирующей системе:

$$\begin{cases} \frac{I_0(1 - \exp(-\varepsilon n_C l))}{V\hbar\nu}(1-w) - Kn_A^2 = 0 \\ I_0(1 - \exp(-\varepsilon n_C l)) - \alpha(T - T_0) = 0, \\ n_{C_0} = 2n_A + n_C \end{cases} \quad (11)$$

где n_{C_0} – начальная концентрация вещества C . При этом предполагаем, что начальные концентрации радикалов A и B равны нулю. Третье уравнение системы описывает закон сохранения общего числа частиц.

Так как и температура, и концентрация непосредственно доступны измерению, опишем стационарные состояния в этих переменных. Найти аналитическую зависимость концентрации n_A радикалов сорта A от величины внешнего излучения I_0 не представляется возможным. Однако нетрудно видеть, эти величины могут быть непосредственно найдены из системы (11) как функции от температуры

$$n_A(T) = \sqrt{\frac{\alpha(T - T_0)(1-w)}{K(T)V\hbar\nu}} \quad (12)$$

и

$$I_0(T) = \frac{\alpha(T - T_0)}{1 - \exp\left(\varepsilon l \left(2 \sqrt{\frac{\alpha(T - T_0)(1-w)}{K(T)V\hbar\nu}} - n_{C_0}\right)\right)} \quad (13)$$

Зная соотношения (12) и (13), можно построить параметрическую зависимость концентрации n_A от величины внешнего излучения I_0 .

Подбирая параметры, входящие в конечные выражения (12) и (13), можно добиться ситуации, при которой возможно наблюдение трех вырожденных стационарных состояний. В случае реалистического набора параметров

$$\begin{aligned} T_0 &= 200 \text{ К}, & \alpha &= 5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Дж}}{\text{с} \cdot \text{К}}, \\ \frac{\nu}{\tau_R} &= 1 \cdot 10^{-13} \frac{\text{см}^3}{\text{с}}, & U_0 \cdot \tau_R &= 0,02, \\ A &= 10 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}, & \nu &= 6 \cdot 10^{14} \frac{1}{\text{с}}, \\ V &= 1 \text{ см}^3, & l &= 1 \text{ см}, & \varepsilon &= 1 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2, \\ n_{C_0} &= 2 \cdot 10^{16} \frac{1}{\text{см}^3} \end{aligned} \quad (14)$$

соответствующие зависимости выглядят следующим образом (рис. 1, 2, 3).

Теперь рассмотрим вопрос о возможности нарушения условий устойчивости стационарных состояний под влиянием внешних магнитных полей для обратимой реакции диссоциации (1). Необходимым условием такого влияния является наличие магниточувствительной стадии в рассматриваемой модели. В рамках этой модели

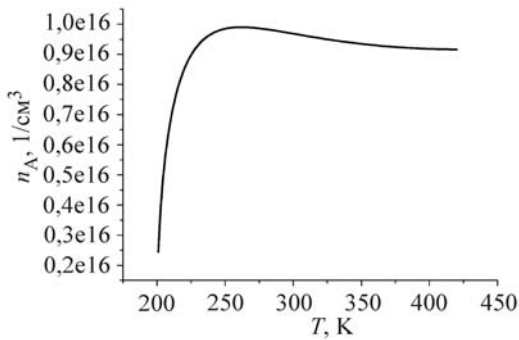


Рис. 1. Зависимость концентрации радикалов сорта A от температуры реагирующей системы

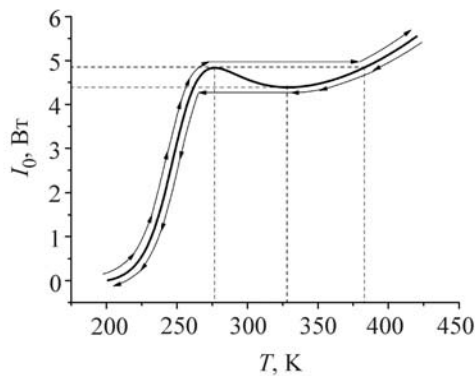


Рис. 2. Зависимость температуры реагирующей системы от интенсивности внешнего излучения (для наглядности по оси абсцисс отложена мощность внешнего излучения, по оси ординат – температура)

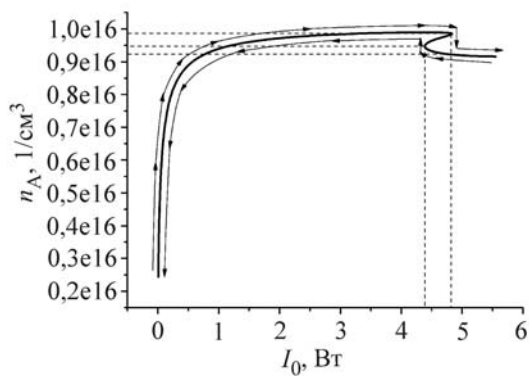


Рис. 3. Зависимость концентрации радикалов сорта A от мощности внешнего излучения

магнитные эффекты обусловлены зависимостью эффективности химического процесса от спинового состояния пары реагирующих частиц и магниточувствительностью переходов между спиновыми состояниями.

Пусть в результате распада молекул C образуется раствор, содержащий радикалы A и B , которые теперь имеют электронный спин, равный $1/2$. Тогда суммарный спин радикалов A и B может равняться нулю или единице, соответственно радикальная пара может находиться в синглетном или триплетном состоянии.

Магнитное взаимодействие способно вызывать синглет-триплетные переходы в радикальной паре. Наиболее важными являются изотропная часть зеемановского взаимодействия и электронных спинов радикалов с внешними магнитными полями и изотропные сверхтонкие взаимодействия электронов с магнитными ядрами (предполагается, что быстрое вращение радикалов усредняет до нуля анизотропные взаимодействия). Спин-гамильтониан этих взаимодействий имеет вид

$$\hat{H} / \hbar = \omega_A \hat{S}_{Az} + \omega_B \hat{S}_{Bz} + \sum_i a_i \hat{S}_A \hat{I}_{Ai} + \sum_j a_j \hat{S}_B \hat{I}_{Bj},$$

где $\omega_{A,B} = g_{A,B} \beta B_0 / \hbar$ – ларморовские частоты, а $g_{A,B}$ – g -факторы радикалов пары; B_0 – индукция внешнего магнитного поля; a_i – константа сверхтонкого взаимодействия.

Хорошо известно, что эффективность синглет-триплетных переходов зависит от индукции внешнего магнитного поля не монотонно [6].

После фотовозбуждения молекула попадает, как правило, в триплетное возбужденное состояние и из него распадается, в результате чего радикальная пара в процессе диссоциации (2) образуется первоначально в триплетном состоянии. Рекомбинирует радикальная пара обычно в синглетном состоянии, так как основное состояние подавляющего большинства молекул является синглетным.

Наличие стационарных состояний в рамках этой модели будут описываться системой уравнений (11), только в ней вероятность геминальной рекомбинации w и константа скорости $K(T)$ теперь будут зависеть от величины внешнего магнитного поля.

Вероятности геминальных процессов с учетом синглет-триплетных переходов определяются соотношениями [14]

$$w^S = \frac{U\tau_S}{1+U\tau_S};$$

$$w^T = \frac{U(\tau_R - \tau_S)/3}{1+U\tau_S},$$

где w^S – вероятность рекомбинации при условии образования пары в синглетном состоянии; w^T – вероятность рекомбинации при условии образования в триплетном состоянии; τ_S – среднее время нахождения реагентов в синглетном состоянии в реакционной зоне при условии, что вначале радикалы находились в реакционной зоне в синглетном состоянии.

При случайной встрече двух радикалов в растворе их электронные спины не коррелированы. К моменту встречи суммарный спин двух неспаренных электронов может быть 0 или 1. Очевидно, что статистический вес встреч радикалов в синглетном состоянии будет равен $1/4$, а в триплетном – $3/4$. Исходя из этого константу скорости объемного процесса с учетом синглет-триплетных переходов можно представить в виде

$$K = \frac{v}{\tau_S} \left(\frac{w^S}{4} + \frac{3w^T}{4} \right) = \frac{v}{4\tau_R} \frac{U_0\tau_R}{1+U_0\tau_S}.$$

Время τ_S , например, для диффузионного движения сферических радикалов с изотропной реакционной способностью в магнитных полях, существенно превышающих локальные поля магнитных ядер, определяется по формуле [6]

$$\tau_S = \frac{\tau_R}{2} \left(1 + \frac{1}{1 + \sqrt{|\Delta\omega|\tau_D/2}} \right).$$

Внешнее магнитное поле изменяет среднее время τ_S нахождения пары в реакционной зоне в реакционноспособном синглетном состоянии, тем самым изменяя вероятность геминальной рекомбинации и константу скорости.

Для типичных экспериментальных условий рекомбинации радикалов в невязких растворах время τ_S отличается от времени τ_R примерно на 10%. Для дальнейшей оценки примем, что

$$\tau_S = 0,9\tau_R.$$

Это и является характерным масштабом влияния магнитного поля порядка нескольких эрстед на радикальные реакции. Отметим, однако, что если время жизни пары в клетке достаточно велико (например, достаточно вязкие системы или склонность радикалов к образованию ассоциатов), то даже очень слабое поле может повлиять на константу скорости рекомбинации радикалов. В любом случае независимо от характера движения и устройства зоны реакции можно сказать, что время τ_S ограничено следующими пределами:

$$\frac{\tau_R}{2} < \tau_S < \tau_R.$$

При параметрах (14) фотохимической системы решения (12) и (13) с учетом влияния внешнего магнитного поля дают следующие зависимости (рис. 4, 5). Как и раньше, для наглядности по оси абсцисс отложена мощность внешнего излучения, по оси ординат – температура (см. рис. 2, 4). Везде далее сплошной линией будут обозначаться зависимости при включенном внешнем магнитном поле ($\tau_S = 0,9\tau_R$), точками – без магнитного поля ($\tau_S = \tau_R$).

Обсуждение полученных результатов

Управляющим параметром в рассматриваемой системе является мощность внешнего излучения I_0 . На рис. 2 представлена зависимость температуры реагирующей системы от величины внешнего излучения. Видно, что при определенных значениях управляющего параметра существуют критические точки: 4,4 и 4,8 Вт. Эти точки являются точками бифуркации, так как при увеличении (или уменьшении) мощности лазера происходит скачкообразное изменение числа стационарных состояний – в зависимости от интенсивности I_0 излучения лазера могут существовать стационарные состояния с одной или тремя различными значениями температуры реагирующей системы.

При значениях параметра чуть выше (или чуть ниже) критического стационарное состояние устойчиво. В области вырождения стационарных состояний асимптотически неустойчивы только те стационарные состояния, которые лежат между максимумом и минимумом кривой на рис. 2, т. е. для которых выполняется неравенство $(\partial I_0 / \partial T) < 0$. Однако критическая точка не обязательно должна быть точкой бифуркации.

На рис. 2 существует единственная точка, для которой $(\partial I_0 / \partial T) = (\partial^2 I_0 / \partial T^2) = 0$, для всех остальных точек $(\partial I_0 / \partial T) > 0$. Следовательно, только критическое состояние не обладает асимптотической устойчивостью (тем не менее это критическое состояние устойчиво, так как средняя траектория ограничена и не осциллирует). Эта критическая точка того же типа, что и точки на критической изотерме перехода газ – жидкость, при наличии которых система является бистабильной аналогично фазовым переходам первого рода.

Критические точки бифуркации в бистабильных системах приводят к гистерезису. Как видно из рис. 2, при выключенном лазерном излучении система находится при температуре резервуара $T = T_0 = 200$ К. При увеличении интенсивности до 4,4 Вт система переходит в область бистабильности.

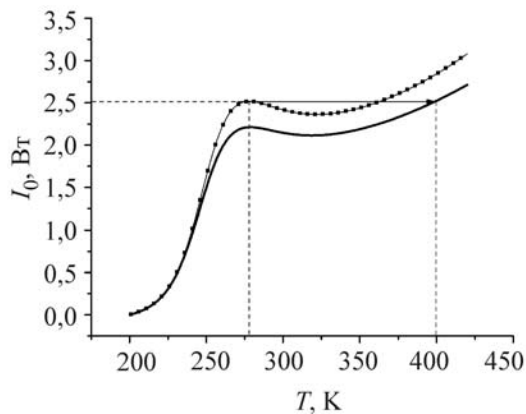


Рис. 4. Зависимость температуры реагирующей системы от величины внешнего излучения при включенном и выключенном магнитном поле

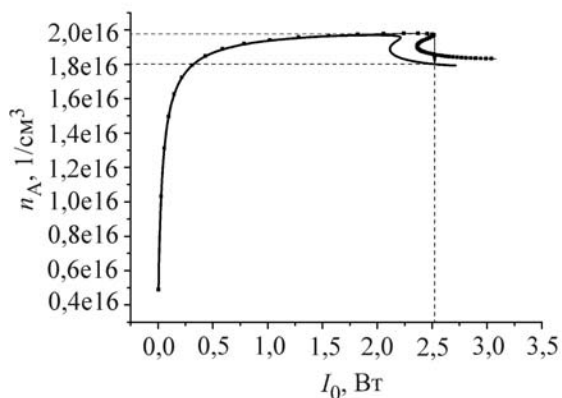


Рис. 5. Зависимость концентрации радикалов сорта А от величины внешнего излучения при включенном и выключенном магнитном поле

При дальнейшем увеличении интенсивности система остается на ветви с низкой температурой до тех пор, пока не будет достигнута точка бифуркации с температурой 278 К. При дальнейшем увеличении интенсивности лазера с 4,8 Вт температура изменяется скачком в направлении, указанном на рис. 2 стрелкой. При плавном уменьшении интенсивности лазерного излучения система не проходит описанный выше путь в обратном направлении, так как она находится теперь на ветви стационарных состояний с высокой температурой. В результате возникает петля, так как система скачком, указанным на рис. 2 нижней стрелкой, переходит на ветвь с низкой температурой при достаточно малой интенсивности.

На рис. 3 представлена зависимость концентрации радикалов сорта А от интенсивности лазерного излучения. Очевидно, что точки 4,4 и 4,8 Вт на этой кривой вновь являются точками бифуркации. При этом для концентрации будет наблюдаться явление гистерезиса, вызванное описанным выше поведением температуры при изменении интенсивности лазерного излучения.

На рис. 4 представлены две зависимости температуры реагирующей системы от величины внешнего излучения, соответствующие стационарным состояниям при включенном и выключенном магнитном поле. Внешнее магнитное поле изменяет константу скорости и вероятность геминальной рекомбинации по механизму радикальных пар. Несмотря на то что эти эффекты достаточно малы, они приводят к тому, что в рассматриваемой модели множество стационарных состояний при отсутствии внешнего магнитного поля не совпадает со множеством стационарных состояний при наличии магнитного поля. Соответственно не будут совпадать области бистабильности и точки бифуркации – в зависимости от величины индукции внешнего магнитного поля при заданной интенсивности I_0 излучения лазера могут существовать стационарные состояния с одной или тремя различными значениями температуры реагирующей системы. При мощности лазера около 2,5 Вт и выключенном магнитном поле реагирующая система будет находиться на ветви с низкой температурой и иметь стационарную температуру около 275 К. Если же мы включим магнитное поле, то это стационарное состояние будет уже неустойчивым, и при заданной мощности излучения система скач-

ком перейдет на ветвь с высокой температурой в другое стационарное состояние с температурой около 400 К. В результате чего произойдет сильный разогрев системы, который будет сопровождаться скачком концентрации (см. рис. 5).

Таким образом, в рассматриваемой фотохимической системе может происходить неравновесный фазовый переход между двумя устойчивыми стационарными состояниями, подобный фазовому переходу первого рода. Сравнительно слабое постоянное магнитное поле порядка нескольких эрстед может являться причиной нарушения условия устойчивости стационарного состояния и кардинальным образом изменить свойства системы.

Следует иметь в виду, что в рассмотренной модели параметры системы постоянны в большом диапазоне температур. Учет зависимости параметров от температуры лишь уточнит полученные результаты и не даст кардинально новых.

Заключение

Рассмотрена открытая фотохимическая реакция с участием парамагнитных частиц на примере обратимой реакции диссоциации под действием внешнего излучения.

Показано, что в этой системе могут наблюдаться вырожденные стационарные состояния, а также явление гистерезиса. При определенных условиях может происходить неравновесный фазовый переход между двумя устойчивыми стационарными состояниями, подобный фазовому переходу первого рода.

Показано, что слабое магнитное поле порядка нескольких эрстед может являться причиной нарушения условий устойчивости стационарных состояний и переводить систему из одного состояния в другое, заметно отличающееся от первоначального. При этом будет наблюдаться сильный разогрев системы и скачкообразное изменение концентрации.

Список литературы

1. *Vique J., Broyer M., Zehman J.* Predissociation effects in the $B^3\Pi_{O^+U}$ state of iodine // *J. Chem. Phys.* 1975. Vol. 62. No. 12.
2. *Сэгдеев Р. З., Салихов К. М., Лешина Т. В. и др.* Влияние магнитного поля на

радикальные реакции // *Письма в ЖЭТФ.* 1972. Вып. 16. С. 599–602.

3. *Steiner U.* Magnetic field effect on the radical yield of electron transfer reactions between a dye triplet and heavy atom substituted electron donors // *Z. Naturforsch.* 1979. Vol. A 34. P. 1093–1098.

4. *Turro N., Chow V-F., Chung Ch.-J., Tung Ch.-Ho.* Magnetic field and magnetic isotope effects on photoinduced emulsion polymerization // *J. Amer. Chem. Soc.* 1983. No. 105. P. 1572–577.

5. *Tanimoto Y., Takase S., Jinda C. et al.* Laser Flash Photolysis Studies of Magnetic Field Effects on the Hydrogen Abstraction Reaction of Quinoline in Micellar Solution // *Chem. Phys.* 1992. No. 162. P. 7–14.

6. *Salikhov K. M., Molin Yu. N., Sagdeev R. Z., Buchachenko A. L.* Spin polarization and magnetic effects in radical reactions. Amsterdam: Elsevier, 1984.

7. *Kaptein R., Oosterhoff J. L.* Chemically induced dynamic nuclear polarization. Part 2: Relation with anomalous ESR spectra // *Chem. Phys. Lett.* 1969. Vol. 4. P. 195–197.

8. *Kaptein R., Oosterhoff J. L.* Chemically induced dynamic nuclear polarization. Part 3: Anomalous multiplets of radical coupling and disproportionation products // *Chem. Phys. Lett.* 1969. Vol. 4. P. 214–216.

9. *Closs G. L.* A mechanism explaining nuclear spin polarization in radical combination reactions // *J. Amer. Chem. Soc.* 1969. Vol. 91. P. 4552–4554.

10. *Zimmermann E. C., Ross J.* Light induced bistability in $S_2O_6F_2rSO_3F$: theory and Experiment // *J. Chem. Phys.* 1984. Vol. 80. P. 720–729.

11. *Kramer J., Ross J.* Thermochemical bistability in an illuminated liquid-phase reaction // *J. Chem. Phys.* 1986. Vol. 90. P. 923–926.

12. *Purtov P. A.* External magnetic fields as a possible cause of stability disturbance of stationary states far from equilibrium in reactions involving radical pairs // *Appl. Magn. Reson.* 2004. Vol. 26. P. 83–97.

13. *Докторов А. Б.* Основы теории элементарных реакций. Новосибирск, 1993.

14. *Purtov P. A., Doktorov A. B.* The green function method in the theory of nuclear and electron spin polarization. Part 1: General theory, zero approximation and its application // *Chem. Phys.* 1993. Vol. 178. P. 47–65.