

УДК 541.14 + 535.333 + 535.37

М. Н. Букина, В. М. Бакулев, А. В. Бармасов, В. Е. Холмогоров

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ВОДНОГО РАСТВОРА ХЛОРИДА ГАДОЛИНИЯ

В последнее время опубликовано большое количество работ, посвященных исследованию влияния магнитных полей на воду и водные растворы различных веществ. Обсуждается возможность образования под действием магнитного поля водных метастабильных надмолекулярных микроструктур [1]. В ряде работ показано, что обработка воды слабым низкочастотным магнитным полем приводит к изменению ряда ее физических свойств, таких как показатель преломления [2] и тангенс диэлектрических потерь [3], а также к изменению ИК-спектра воды [4]. В данной работе, в рамках исследования влияния магнитных полей на водные растворы, был использован метод люминесцентных меток. В качестве люминофоров использовались следующие соединения: $GdCl_3$, $Tb(NO)_3$, $Eu(NO)_3$, триптофан, этидиум бромид. Однако значительный магнитный эффект был обнаружен только для водного раствора хлорида гадолиния ($GdCl_3$).

Установлено, что действие переменного низкочастотного магнитного поля напряженностью порядка 0,7 Гс приводит к уменьшению интенсивности испускания люминесценции иона Gd^{3+} . После обработки раствора магнитным полем интенсивность люминесценции продолжает убывать с течением времени.

Спектры испускания и возбуждения люминесценции снимались на спектрофлюориметре «Hitachi-850» в стандартной кварцевой кювете толщиной 1 см. При записи спектров испускания люминесценции гадолиния, ширины щелей монохроматоров в каналах возбуждения и регистрации люминесценции спектрофлюориметра выставлялись 5 нм и 1 нм соответственно. Погрешность измерения интенсивности люминесценции не превышала 3 % в максимуме испускания. Для обработки магнитным полем водные растворы образцов помещались в соленоид, переменные электромагнитные колебания в котором создавались генератором синусоидального сигнала SG-420 («Спецприбор»). Величина напряженности поля рассчитывалась по току, подаваемому в цепь, а также определялась с помощью датчика Холла (погрешность составляет 8 %). Нагрева образца в соленоиде за счет теплового действия тока не происходило, т. к. значение силы тока в цепи не превышало 20 мА. Вода, использованная для приготовления растворов, подвергалась деионизации и проходила три стадии очистки, включающие угольный фильтр, обратноосмотическую мембрану и финишный микрофильтр (0,22 мкм).

Обнаружено, что после нахождения раствора хлорида гадолиния в переменном магнитном поле (время обработки от 30 мин до 4 ч) форма спектра люминесценции Gd^{3+} не изменялась, однако, интенсивность люминесценции полосы $\lambda_{\text{макс}} \approx 310,5$ нм (соответствующей переходу между уровнями ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$) значительно (на 30÷50 % по сравнению с контрольными образцами) уменьшалась (рис. 1). В изученном диапазоне частот ($\nu = 1 \div 1000$ Гц) максимальный эффект наблюдался при обработке растворов образцов магнитным полем частотой 156 Гц. Напряженность поля составляла около 0,7 Гс. При более высокой напряженности поля (3 Гс) изменений в спектрах люминесценции образцов не происходило.

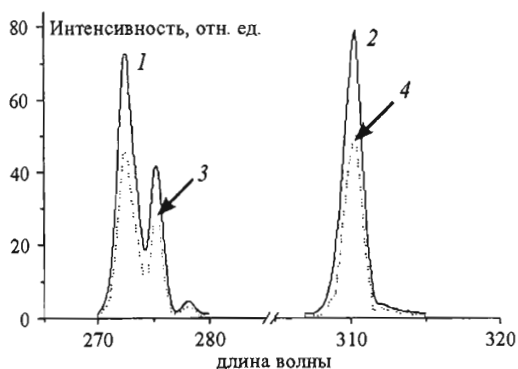


Рис. 1. Спектры люминесценции водного раствора $GdCl_3$, $C = 0,02$ моль/л

1, 3 — спектры возбуждения ($\lambda_{пер} = 310,5$ нм);
2, 4 — спектры испускания люминесценции
($\lambda_{возб} = 273$ нм) исходного образца до (1, 2)
и после (3, 4) обработки переменным магнитным
полем $H \sim 0,7$ Гс, $\nu \sim 156$ Гц в течение 3 ч.

Данный эффект необратим: нагревание до $100^\circ C$ либо облучение УФ-светом обработанного магнитным полем образца не вызывали восстановления начального значения интенсивности люминесценции. Более того, обнаружено, что интенсивность люминесценции раствора Gd^{3+} , предварительно обработанного магнитным полем, продолжает убывать с течением времени вплоть до некоторого значения (рис. 2).

Подобный магнитный эффект не наблюдался для ряда других исследованных водных растворов люминофоров: $Tb(NO_3)_3$, триптофана, этидиум бромид. Незначительное уменьшение интенсивности люминесценции (около 5 %) происходило при обработке полем водного раствора $Eu(NO_3)_3$.

Были изучены также спектры возбуждения и испускания люминесценции

твердых образцов — порошка $GdCl_3$ и водного раствора $GdCl_3$, нанесенного на стекло и высушенного. Форма и положение их спектров такие же, как и у соответствующих спектров растворов. Для твердого образца и слоя на стекле уменьшение интенсивности люминесценции после обработки магнитным полем не происходило.

Таким образом, описанный магнитный эффект наблюдался только в растворах. При этом концентрация образца в воде должна быть выше $\sim 10^{-3}$ моль/л; при меньших концентрациях хлорида гадолиния в воде интенсивность люминесценции не изменяется. Для растворов в пределах концентраций от 10^{-3} до $8 \cdot 10^{-2}$ моль/л величина эффекта не зависит от концентрации (табл. 1).

Падение интенсивности люминесценции образца может быть вызвано двумя процессами: 1) уменьшением концентрации самого люминофора — например, при образовании

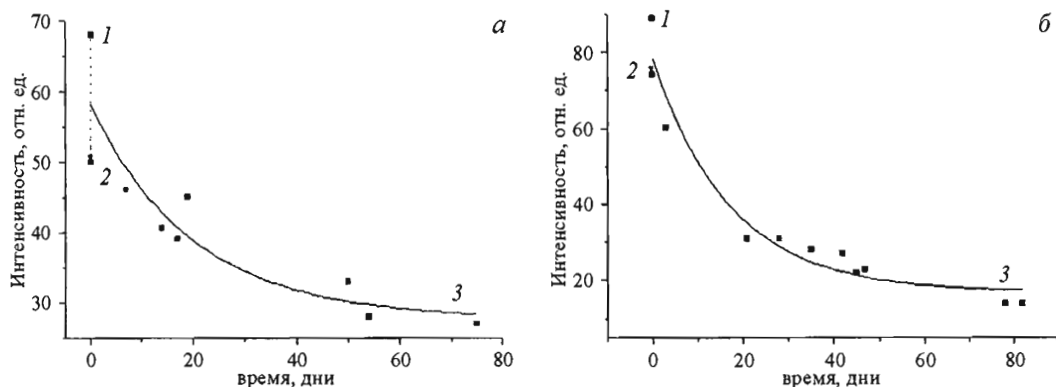


Рис. 2. Зависимость интенсивности люминесценции Gd^{3+} в максимуме испускания (310,5 нм при $\lambda_{возб} = 273$ нм) от времени.

a. $C = 0,005$ моль/л, время облучения 2 ч; b. $C = 0,02$ моль/л, время облучения 1 ч.
1 → 2 — падение интенсивности в переменном магнитном поле,
3 — дальнейшее уменьшение интенсивности (образец вне поля)

новых люминоэсцирующих соединений; или 2) уменьшением вероятности излучательного перехода (за счет изменения сольватного окружения люминофора). Возможно, влияние внешнего поля приводит к изменению структуры первой координационной сферы, окружающей ион гадолиния, что, в свою очередь, вызывает увеличение вероятности безызлучательных переходов. Однако данный эффект не сводится к воздействию поля только на воду, поскольку тогда бы изменение люминесцентных характеристик должно было наблюдаться и для других люминофоров. Видимо, первичный агент — это сам ион гадолиния, который имеет значительный собственный спиновый магнитный момент (основное состояние $^8S_{7/2}$) и обладает парамагнитными свойствами [5]. Возможно, под действием внешнего поля Gd^{3+} создает локальное поле, которое, в свою очередь, и изменяет сольватное окружение. Косвенное подтверждение тому — отсутствие эффекта при низких концентрациях образца, т. е. ионов должно быть достаточное количество, чтобы наблюдался магнитный эффект.

Известно, что для оксигидратных гелей некоторых редкоземельных элементов, в том числе и гадолиния, возможна полимеризация [6, 7]. В работе [6] методом квантово-химических расчетов показано, что на начальном этапе формируются олигомерные фрагменты типа $GdOOH \cdot GdOOH$, $GdOOH \cdot H_2O$, которые в дальнейшем способны к самоорганизации в полимерные структуры. Аналогичные процессы могут происходить и в водном растворе. Это могло бы объяснить эффект «последствия», т. е. убывание люминесценции со временем после обработки магнитным полем. Если внешнее поле стимулирует образование первичных олигомерных структур, то в дальнейшем эти структуры могут самоорганизовываться в более крупные фрагменты. Обнаруженный эффект требует дальнейшего изучения для выяснения физического механизма описанного явления.

Summary

Bukina M.N., Bakulev V.M., Barmasov A.V., Kholmogorov V.E. The external magnetic field influence on the gadolinium chloride luminescence in water.

The external magnetic field influence on luminescence of $GdCl_3$ aqueous solution was studied. It was observed, that prolonged (during 0,5-4 hours) magnetic field treatment of $GdCl_3$ aqueous solution (amplitude 0,7 Gs, frequency 156 Hz) decreased the luminescence intensity (maximum 310,5 nm). In the course of time the luminescence intensity of magnetic field treated samples continues to reduce up to the constant. The magnetic field stimulation of Gd oxyhydrate polymerization in water solution may be responsible for this effect.

Литература

1. Фесенко Е. Е., Новиков В. В., Швецов Ю. П. Биофизика. 1997. Т. 42. № 3. С. 742–750.
2. Семихина Л. П. Коллоид журн. 1981. Т. 43. № 2. С. 401–404.
3. Семихина Л. П., Киселев В. Ф., Салецкий А. М. ТЭХ. 1988. Т. 24. № 3. С. 330–334.
4. Холмогоров В. Е., Халоимов А. И., Лехтлаан-Тыниссон Н. П. Отп. журн. 2005. Т. 72. № 11. С. 18–21.
5. Вертц Дж., Балтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. М., 1975. С. 365.
6. Сухарев Ю. И., Белканова М. Ю. Изв. Челябинского науч. центра УрО РАН. 2005. Т. 29. № 3. С. 40–44.
7. Авдин В. В., Сухарев Ю. И., Лымарь А. А., Круглов А. А., Батист А. В. Изв. Челябинского науч. центра УрО РАН. 2005. Т. 29. № 3. С. 85–90.

Таблица 1

Значения магнитного эффекта для растворов $GdCl_3$ различной концентрации. Время обработки переменным магнитным полем 2 ч

С, моль/л	$I_{нач}$ отн. ед.	$I_{конеч}$ отн. ед.	Магнитный эффект:
			$\frac{I_{нач} - I_{конеч}}{I_{нач}} \cdot 100\%$
0,0025	21	13	39%
0,0047	43	30	30%
0,0072	59	35	41%
0,013	90	55	39%
0,08	470	340	28%