

М. ВАСНЕЦОВ, Г. КЛІШЕВИЧ

Інститут фізики НАН України
(Просп. Науки, 46, Київ 03028)

УДК 539

ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ЦУКРУ

Повідомляється про результати дослідження люмінесценції розчиненого цукру з метою уточнення фотофізики цього процесу. Результати свідчать про квадратичне збільшення потужності люмінесцентної реакції за малих концентрацій (менше ніж 100 г/л) і лінійне для відносно великих концентрацій (понад 200 г/л). Розглянуто можливий вплив утворення ексимерів на люмінесценцію. Очевидне існування міжмолекулярної взаємодії також підтверджується зазначеними змінами спектрів поглинання. Виміри часової реакції на короткий світловий імпульс виявили часову затримку відгуку близько 15 нс.

Ключові слова: люмінесценція цукру, міжмолекулярна взаємодія, поглинання.

1. Вступ

Органічні матеріали мають досить специфічні властивості люмінесценції порівняно з люмінесценцією твердотільної неорганіки [1]. Зазвичай, збуджені електронні стани генерують фотони в процесі випромінювання релаксації до основного стану й створюють набір смуг випромінювання [2] у спектрі комбінаційного розсіювання [3, 4]. Окрім цього загального типу молекулярної люмінесценції, відбуваються й інші ефекти вивільнення енергії через випромінювання, такі як екситонна люмінесценція [5, 6]. Люмінесценція розчинів є також окремим напрямом досліджень [7].

Основна ідея цієї роботи полягає в спробі з'ясувати фотофізику цього типу випромінювання з використанням молекулярного кристала дисахариду (цукру). Загалом, яскрава люмінесценція цукру, стимульована ультрафіолетовим (УФ) випромінюванням, є добре відомим ефектом, особливо це стосується стійкого післясвітіння під час охолодження зразка до температури рідкого азоту. Проте, природа цього випромінювання досі залишається нез'ясованою. Спектральні вимірювання номінально чистого цукру (рафінованого) показують існування люмінесцентного випромінювання у видимому діапазоні від 350 до 750 нм.

Цитування: Васнецов М., Клішевич Г. Люмінесценція водних розчинів цукру. *Укр. фіз. журн.* **71**, № 4, 319 (2026). © Видавець ВД "Академперіодика" НАН України, 2026. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

ISSN 2071-0194. *Укр. фіз. журн.* 2026. Т. 71, № 4

Такий широкий контур люмінесценції навряд чи є властивістю окремої молекули цукру. Щоб знайти пояснення цьому широкосмуговому випромінюванню, ми вирішили дослідити люмінесценцію цукру у водних розчинах, щоб простежити її поступові перетворення випромінювання від ізольованої молекули у водному середовищі до стану конденсованого сиропу.

2. Експеримент

Було підготовлено набір зразків з концентраціями від 5 до 600 г рафінованого цукру на літр дистильованої води. Кварцова комірка розміром $10 \times 10 \times 50$ мм³ заповнювалась відповідним розчином і розміщувалась у спектрофлуориметрі для виявлення спектра люмінесценції.

Спочатку ми перевірили УФ-збуджену люмінесценцію насиченого розчину, результат якої показано на рис. 1 для трьох різних довжин хвиль збудження. Дуже подібно до масивних зразків цукру, випромінювання з'являється в стоксовій області у формі широкої неструктурованої смуги. Крім того, спектр люмінесценції відповідає довжині хвилі збудження на стоксовому боці у всій цій області.

У розбавлених розчинах смуга люмінесценції спостерігалась для різних концентрацій. На рис. 2 показано спектри, зареєстровані для розчинів з концентраціями 20, 40, 80, 160 і 320 г/л за допомогою спектрофлуориметра EDINBURGH Instruments FS5. Ми виявили, що зменшення концентрації не впливає на форму контуру спектра, але інтенсивність сигналу затухає особливим чи-

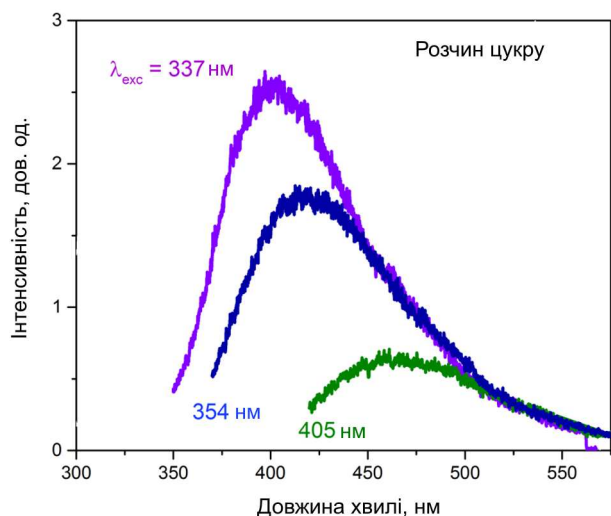


Рис. 1. Приклади спектрів випромінювання насичених водних розчинів цукру з різними довжинами хвиль збудження

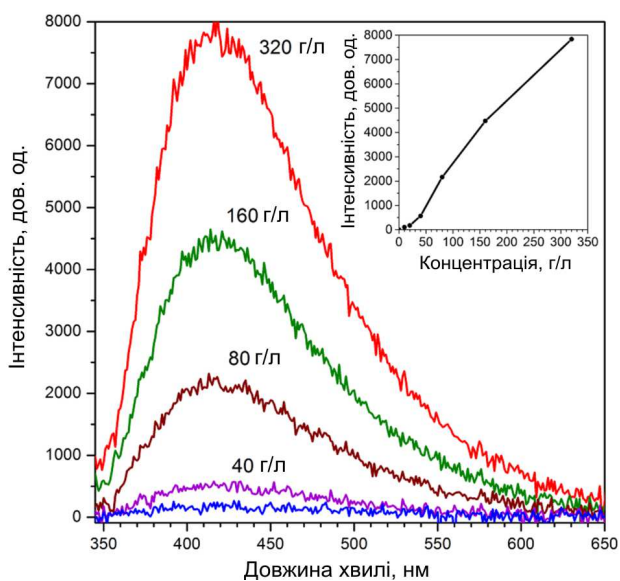


Рис. 2. Спектри, зареєстровані для різних концентрацій цукру (спектр для концентрації 20 г/л без індикації). Вставка: зростання максимуму контуру з концентрацією

ном. Вставка на рис. 2 показує нелінійну залежність в області малих концентрацій, і ми вивчили цю поведінку детальніше.

Залежність від концентрації розчину вимірювалася з вибором довжин хвиль збудження 337 і 405 нм, що зумовлено піковими значеннями смуги випромінювання в точках 400 і 440 нм, а також

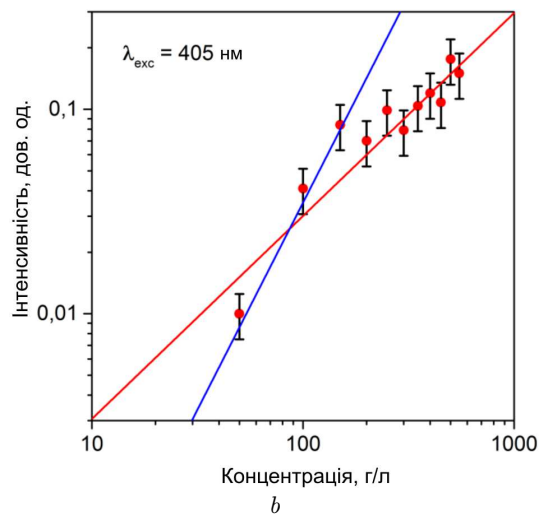
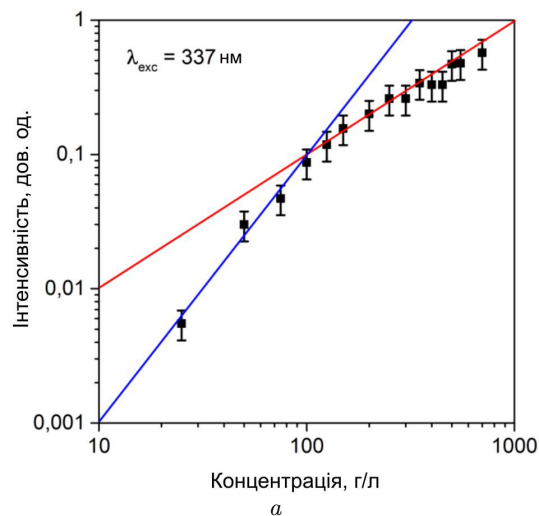


Рис. 3. Експериментальні результати для залежності максимуму піка люмінесценції від концентрації цукру для довжин хвиль збудження 337 (а) та 405 нм (б), представлені в логарифмічному масштабі. Прямі лінії лінійної ($y \sim x$) і квадратичної ($y \sim x^2$) залежностей не є апроксимацією даних, а вказують на відповідний нахил

можливістю порівняння результатів з люмінесценцією об'ємних зразків, збудженою імпульсним N_2 -лазерним випромінюванням і діодним лазером, що випромінює на 405 нм. Експериментальні результати представлені на рис. 3 для довжини хвилі збудження 337 (а) і 405 нм (б). Вимірювання проводилися за допомогою флуоресцентного спектрофотометра Hitachi MPF-4.

Використання логарифмічної шкали на рис. 3 дає змогу легко знайти показник степеневі зале-

жності. Прямі лінії вказують нахили, що відповідають лінійній і квадратичній залежностям. Обидва графіки на рис. 3 демонструють однакову якісну поведінку, а саме: квадратичне зростання сигналу зі зростанням концентрації в області відносно малих концентрацій. Потім, вище за концентрацію близько 150 г/л, залежність поступово переходить у лінійну.

Відзначимо ще одну особливість, яка спостерігається на рис. 3, *b*, але не дуже добре виражена на рис. 3, *a*: перехід від квадратичної залежності до лінійної (кросовер) відбувається з деяким зменшенням сигналу в діапазоні концентрацій близько 250 г/л. Щоб перевірити виявлену особливість, ми виміряли люмінесцентну реакцію в цьому інтервалі з максимальною точністю. Результати представлені на рис. 4, але вже в лінійному масштабі.

Дійсно, уповільнення зростання сигналу спостерігалось в інтервалі між квадратичною й лінійною частинами, як видно на рис. 4, у діапазоні концентрацій від 150 до 300 г/л. Причина порушеної залежності може бути пов'язана зі зміною поглинання надхідного збуджувального світла. Тому на наступному кроці ми перевірили поглинання зразків. Вимірювання проводилися за допомогою УФ-Vis спектрофотометра Shimadzu UV-2450. Використана комірка мала розмір 10×10 мм². Особливістю вимірювань з низьким поглинанням є врахування зміни френелівського відбиття у випадку збігу індексів між матеріалом комірки ($n = 1,45$ для кремнієвої комірки) і розчином (відповідно до літературних даних [8], показник заломлення для діапазону концентрацій до 500 г/л може досягати значення 1,43).

Щоб уникнути помилки, ми продублювали експеримент зі скляною коміркою ($n = 1,51$). Набір записаних спектрів показано на рис. 5. У видимому діапазоні ми спостерігали зменшення поглинання без виражених максимумів (ймовірно, розташованих в УФ-області). Для малих концентрацій було виявлено лінійне збільшення поглинання. Зі збільшенням концентрації розчину несподіваною поведінкою спектрів було зменшення поглинання. Ці зміни в спектрах поглинання, найімовірніше, свідчать про трансформацію смуг молекулярного поглинання зі збільшенням концентрації. Важливим якісним висновком є те, що зростання поглинання в області низьких концентрацій має сублінійну залежність, тобто відносна кількість

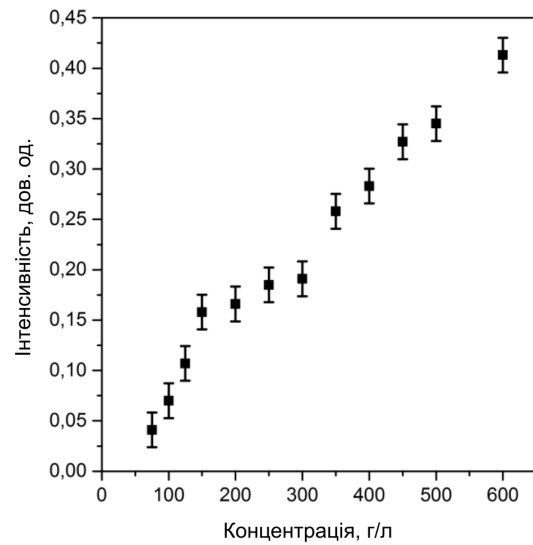


Рис. 4. Концентраційна залежність відгуку люмінесценції, виміряна в області кросовера, в лінійному масштабі

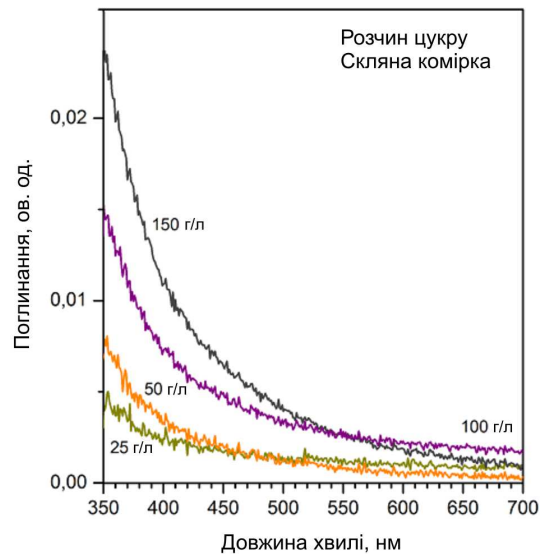


Рис. 5. Спектри поглинання, зареєстровані у видимому діапазоні для концентрацій цукру 25, 50, 100 та 150 г/л

центрів поглинання зменшується. Знову ж таки, очевидно, можна очікувати вплив міжмолекулярної взаємодії.

3. Перевірка часу відгуку

Результати, отримані для розчинів цукру, дають змогу зробити висновок, що відбувається певний

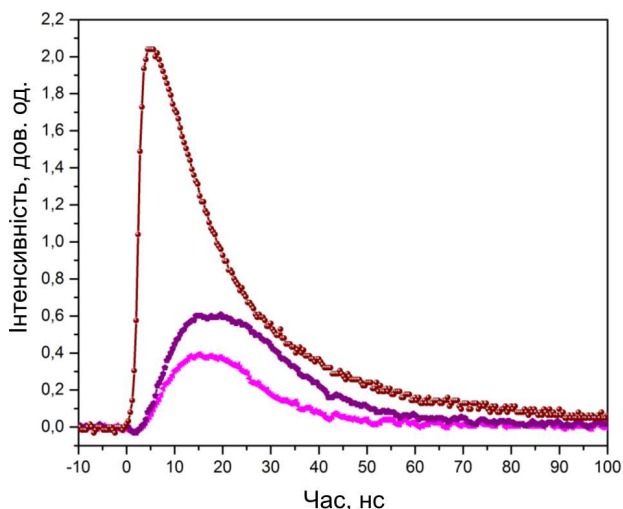


Рис. 6. Часова залежність люмінесцентного відгуку розчинів цукру для двох концентрацій (50 та 100 г/л) і самого лазерного імпульсу

вид міжмолекулярної агрегації. Проста модель припускає, що збуджена молекула створює ексимер з незбудженою молекулою, тобто молекулярний димер, який є нестабільним в основному стані. Отже, після релаксації ексимер дисоціює на окремі молекули. Подальший розпад ексимера супроводжується випромінюванням фотонів, тобто спостережуваною люмінесценцією.

Як передбачає модель, поглинання фотонів збудження відбувається ізольованою молекулою, але центри випромінювання (ексимери) створюються в асоціації двох молекул цукру, одна з яких перебуває в збудженому стані. Отже, для формування ексимера потрібен певний час після початку зовнішнього освітлення в нестационарному випадку (це припущення стосується лише невеликих концентрацій). У цьому випадку ми застосували імпульсне випромінювання від N_2 -лазера (довжина хвилі 337 нм, тривалість 10 нс і час наростання 5 нс; перевірено лавинним фотодіодом).

Для реєстрації досить слабкої люмінесценції зразків використовувався фотопомножувач. Ультрафіолетове світло накачування блокувалося кольоровим скляним фільтром, розміщеним у вікні фотопомножувача. Сигнал візуалізувався за допомогою осцилографа Rigol DS1102E. Часова роздільна здатність нашої установки дає змогу правильно реєструвати фронт імпульсу, але дає деяке затягування заднього фронту. У цих умовах

ми спостерігали затримку люмінесцентного відгуку на імпульс збудження приблизно на 15 нс (див. рис. 6).

4. Обговорення та висновки

Проведені дослідження дають змогу зробити висновок, що спостережуване випромінювання, найімовірніше, відбувається таким чином:

- (i) концентраційна залежність люмінесценції демонструє квадратичну функцію, що вказує на асоціацію двох молекул для вивільнення фотона;
- (ii) поглинання збуджувального світла діє на окрему молекулу в розчині, що підтверджується вимірюваннями поглинання. (лінійне зростання для малих концентрацій);
- (iii) для вивільнення збудженої енергії шляхом випромінювання фотонів потрібен певний час (≈ 15 нс); ця затримка може бути пов'язана з утворенням ексимерів.

Ми наголошуємо, що міжмолекулярна взаємодія й утворення димерів у розчині сахарози детально вивчалися в кількох дослідженнях [9–12]. Вплив гідратації молекул сахарози зазвичай вимірюється кількістю молекул води на одну молекулу сахарози, і початок димеризації очікується, коли це число становить близько 10. Тобто, на відміну від наших результатів, процеси димеризації виявляються лише в діапазоні концентрацій понад 300 г/л у використаних нами одиницях. Можна очікувати, що збудження молекул зовнішнім освітленням провокує ефект агрегації в нижчому діапазоні концентрацій.

Підсумовуючи, проведений набір експериментів виявив досить складну фотофізику люмінесценції розчинів цукру, пов'язану з міжмолекулярною взаємодією й можливим впливом утворення ексимерів. Ми зазначаємо практичну актуальність цього дослідження з огляду на його застосування в харчовій промисловості й медицині [14, 15].

1. M. Pope, C.E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers* (Oxford University Press, 1982).
2. J.R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (Springer, 2006).
3. E. Wiercigroch, E. Szafraniec, K. Czamara, M.Z. Pacia, K. Majzner, K. Kochan, A. Kaczor, M. Baranska, K. Malek. Raman and infrared spectroscopy of carbohydrates: A review. *Spectrochim. Acta A* **185**, 317 (2017).

4. M. Dudek, G. Zajac, E. Szafraniec, E. Wiercigroch, S. Tott, K. Malek, A. Kaczor, M. Baranska. Raman optical activity and Raman spectroscopy of carbohydrates in solution. *Spectrochim. Acta A* **206**, 597 (2018).
5. M.T. Shpak, N.I. Sheremet. Absorption and emission spectra of anthracene dimers. *Opt. Spektrosk.* **17**, 375 (1964).
6. M.T. Shpak, N.I. Sheremet. Luminescence of crystalline anthracene. *Opt. Spektrosk.* **17**, 694 (1964).
7. C.A. Parker. *Photoluminescence of Solutions* (Elsevier, 1968).
8. A. Belay, G. Assefa. Concentration, wavelength and temperature dependent refractive index of sugar solutions and methods of determination contents of sugar in soft drink beverages using laser lights. *J. Lasers Opt. Photon.* **5**, 2 (2018).
9. A. Gharsallaoui, B. Rogé, J. Génotelle, M. Mathlouthi. Relationships between hydration number, water activity and density of aqueous sugar solutions. *Food Chem.* **106**, 1443 (2008).
10. A. Van Hook. The thermodynamic activity of concentrated sugar solutions. *Zuckerindustrie* **112**, 597 (1987).
11. M. Starzak, M. Mathlouthi. Water activity in concentrated sucrose solutions and its consequences for the availability of water in the film of syrup surrounding sugar crystal. *Zuckerindustrie* **127**, 175 (2002).
12. A. Lerbret, P. Bordat, F. Affouard, M. Descamps, F. Migliardo. How homogeneous are the trehalose, maltose, and sucrose water solutions? An insight from molecular dynamics simulations. *J. Phys. Chem. B* **109**, 11046 (2005).
13. M.P. Longinotti, H.R. Corti. Viscosity of concentrated sucrose and trehalose aqueous solutions including the supercooled regime. *J. Phys. Chem. Ref.* **37**, 1503 (2008).
14. J.B. Silva, J.A.S. Silva, J.P. Echeverry, E.W.S. Caetano, R.C.R. Santos, B.P. Silva, V.N. Freire, A.M.R. Teixeira. Structural and optoelectronic properties of molecular α -D-glucose, β -D-fructose, D-sucrose and α -maltose crystals: Experimental (XRD, DSC, UV-Vis) studies and DFT calculations. *J. Mol. Struct.* **1349**, 143891 (2026).
15. Y. Wang, J. Nie, W. Fang, L. Yang, Q. Hu, Zh. Wang, J. Zhi, S. Ben, Zh. Tang. Sugar-based aggregation-induced emission luminogens: Design, structures, and applications. *Chem. Rev.* **120**, 4534, (2020).

Одержано 02.02.26.

Переклад на українську мову О. Войтенка

M. Vasnetsov, G. Klishevich

DISSOLVED SUGAR LUMINESCENCE

We report on experiments conducted to investigate dissolved sugar luminescence in order to clarify the photophysics of the process. The conclusions we have drawn provide evidence of a quadratic increase in the luminescence response at small concentrations (<100 g/l) and a linear increase at relatively large concentrations (>200 g/l). We consider the possible effect of excimer formation and luminescence. The apparently existing intermolecular interaction existence is also supported by observed variations in the absorption spectra. A temporal response to a short light pulse was measured, revealing a time delay of about 15 ns.

Keywords: sugar luminescence, intermolecular interaction, absorption.