

З. Микитюк<sup>1</sup>, Г. Барило<sup>1</sup>, І. Кремер<sup>1</sup>, Ю. Качурак<sup>1</sup>, О. Самойлов<sup>2</sup>, І. Когут<sup>3</sup>

## Нелінійні особливості переходу рідкокристалічної суміші в ізотропний стан під дією парів спиртів

<sup>1</sup>Кафедра електронної інженерії, Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна,  
[yurii.m.kahcurak@lpnu.ua](mailto:yurii.m.kahcurak@lpnu.ua)

<sup>2</sup>Відділ наноструктурних матеріалів, Інститут сцинтиляційних матеріалів, НАН України, м. Харків, Україна,  
[samoilovisma@gmail.com](mailto:samoilovisma@gmail.com)

<sup>3</sup>Кафедра комп'ютерної інженерії та електроніки, Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
м. Івано-Франківськ, Україна, [igor.kohut@pnu.edu.ua](mailto:igor.kohut@pnu.edu.ua)

Проведено дослідження роботи оптичного датчика для визначення концентрації спиртів, зокрема, метанолу, етанолу та ізопропанолу, на основі рідкокристалічного чутливого елементу. Чутливий елемент представляє собою суміш холестеричного рідкого кристалу СВ15 та нематичної домішки Е7. Досліджується детектування та реакція чутливого елементу на присутність парів спиртів.

**Ключові слова:** оптичний сенсор, Е7, пари спиртів, СВ15.

Подано до редакції 08.10.2022; прийнято до друку 23.01.2023.

### Вступ

Оптичні газові сенсори на основі рідкокристалічних чутливих елементів є перспективним напрямком дослідження в галузі електроніки на сьогодні [1-3]. Такі сенсори можуть виявляти речовини в газоподібному стані, зокрема гази-маркери патологічних станів, а також цілу низку органічних речовин, перевищення концентрації яких на виробництвах є недопустимими.

Спирти, зокрема метанол, етанол та ізопропанол, які було досліджено, є легкозаймистими, безбарвними та легкорозчинними у воді речовинами. Їх основне застосування припадає на медичну та хімічну галузі, також можливе використання в якості палива. Усі названі речовини є різною мірою токсичними для людського організму [4, 5].

Так етанол може бути присутній у суміші газів видиху людини та слугувати біомаркером патологічних станів, найбільш явним з яких є алкогольне сп'яніння. Крім того вимірювання концентрації етанолу може бути необхідним і в інших галузях, наприклад, на хімічних виробництвах,

спиртзаводах, тощо.

Метанол в свою чергу є більш токсичним за етанол, тому представляє собою більшу небезпеку для людей [5]. Вимірювання його концентрації на виробництвах також є важливим, крім того за рахунок рідкокристалічного чутливого елементу, можна отримати можливість розрізняти за видом характеристичних графіків метанол та етанол. Така можливість може стати в нагоді для виявлення неякісного алкоголю, де дорожчий етанол може бути замінено метанолом.

Для проведення вищезазначених вимірювань, на сьогодні в основному використовують методи хроматографії та мас-спектрометрії [6, 7]. Ці методи потребують присутність кваліфікованого персоналу для проведення вимірювань, затратні в плані часу, а також потребують спеціалізованого дорогого обладнання. Впровадження нових технологій аналізу суміші газів видиху для проведення діагностики хвороб обмежується на сьогодні низкою факторів, зокрема чутливістю до певних речовин та відносною універсальністю сенсорів.

## I. Чутливий елемент

В проведеному дослідженні чутливий елемент оптичного сенсора представляє собою рідкокристалічну холестерико-нематичну суміш, що складається з нематичного рідкого кристалу E7 та активної домішки CB15 [8]. Кількісно, присутність оптично активної домішки в суміші складає 37%. Така кількість холестеричної домішки дозволяє суміші бути стабільною та добре реагувати на зміну концентрації речовини-аналіту в навколишньому середовищі.

Визначення наявності та концентрації парів спиртів в досліджуваному об'ємі ґрунтується на зміні оптичних властивостей рідкокристалічної суміші під дією аналіту.

Аналіз взаємодії спиртів, як великих та подібних між собою структурно органічних молекул зі рідкокристалічною сумішшю чутливого елемента близький до взаємодії подібного сенсора з парами ацетону[9].

Спирти є похідними вуглеводнів, в молекулах яких один або декілька атомів водню замінено гідроксильними групами -ОН. Класифікувати спирти можна за кількістю наявних гідроксильних груп – на одноатомні, двоатомні та багатоатомні [10, 11]. Так, в даній роботі в якості досліджуваних речовин представлені одноатомні спирти – метиловий (СН<sub>3</sub>ОН), етиловий (С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОН) та ізопропіловий (СН<sub>3</sub>СН(ОН)СН<sub>3</sub>).

Спирти виявляють слабкі кислотні властивості, такі властивості обумовлені високою полярністю зв'язку в гідроксильній групі. Полярність молекул спиртів можна охарактеризувати дипольними моментами, так етиловий спирт має дипольний момент 1,68 Д, метиловий спирт – 1,69 Д, ізопропіловий спирт – 1,66 Д [12, 13].

Так, розглядаючи рідкокристалічну суміш E7, яка складається з чотирьох різних, проте подібних за структурою рідкокристалічних речовин – похідних ціанобіфенілів (4-алкіл-4-ціанобіфеніли), можемо вважати її однорідною, так як будь-яка специфічна взаємодія між різними компонентами відсутня. Загальна структура та відсотковий склад суміші E7 приведено на рис. 1.

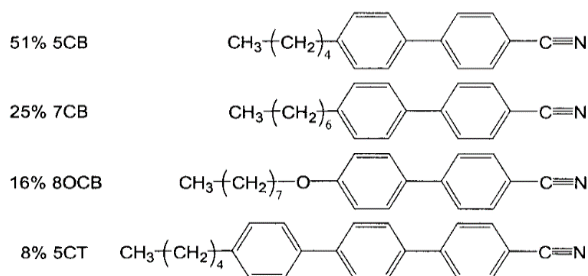


Рис. 1. Рідкокристалічні речовини, що містяться в суміші E7 та їх відсоткове співвідношення.

Оптично-активна домішка холестеричного рідкого кристалу CB15 має загальну структуру подібну до складових суміші E7 [14]. А саме, CB15 відрізняється від 5CB заміною радикала пентил на розгалужений 2-метилбутил з асиметричним атомом вуглецю, завдяки чому, вона індукує спіральне

закручування в системі, проте істотні зміни в орієнтаційному впорядкуванні не спостерігаються. В цілому використовувана рідкокристалічна суміш E7 та CB15 може вважатися якісно однорідною. Тобто отримуємо холестеричну матрицю, що може взаємодіяти з молекулами спиртів.

Процес зміни оптичних характеристик рідкокристалічної суміші під дією спиртів ґрунтується на зміні кроку холестеричної спіралі при взаємодії, що описується виразом (1). Даний вираз відображає зміну кроку холестеричної спіралі в першому наближенні.

$$p^{-1} = p_0^{-1}(1 - w) + k_p w(1 - w) + p_a^{-1} w \quad (1)$$

Подальший принцип взаємодії спиртів з рідкокристалічною сумішшю аналогічний, взаємодії з ацетоном[15]. Так, при підвищенні концентрації парів спирту та досягненні певної критичної концентрації, параметр орієнтаційного порядку рідкокристалічної суміші знижується до порогового значення, після чого відбувається перехід суміші в ізотропну фазу [16-18]. Зворотній фазовий перехід відбувається аналогічно при зменшенні концентрації парів спирту, в такому випадку спостерігаємо відновлення початкового кольору рідкокристалічної суміші. Ці процеси відображають базис, який покладено в основу роботи поданого рідкокристалічного оптичного сенсора.

Також на основі попередніх дослідів аналогічних сенсорів, можна зробити висновок про те, що зміни з часом в процесі абсорбції випаруваних речовин якісно однакові для всіх трьох кривих кольору та певною мірою відображають зміни ступеню оптичного пропускання [19-21]. Ці зміни приймаємо за аналітичний критерій дії спиртів.

## II. Фотодіодний приймач для визначення характеристик перехідних чутливого рідкокристалічного елементу

Визначення інтенсивностей трьох спектральних складових та подальша побудова графіків переходу рідкокристалічного чутливого елементу в ізотропний стан проводиться за допомогою приймального фотодіодного модуля TCS3490[22].

Основою приймача є сегментований круговий фотодіодний модуль, що складається з 16 окремих фотодіодів. По 4 фотодіоди на кожен спектральну складову, - червоні, зелені, сині та інфрачервоні (рис. 2).

Кожна спектральна складова послугується окремим аналогово цифровим конвертером. Високий динамічний діапазон, що складає 1 до 1000000 та швидкодія дозволяють використовувати модуль для вимірювання рівню навколишнього освітлення, визначення колірної температури, контролю промислових процесів та медичної діагностики.

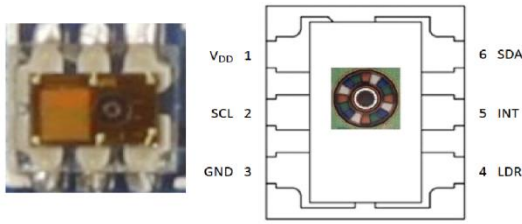


Рис. 2. Вигляд та загальна структура фоточутливого елемента TCS34903.

Спектральні характеристики модуля цілком задовільні для отримання перехідних характеристик рідкокристалічного чутливого елемента. Загальні спектральні характеристики приймального модуля приведено на рис. 3.

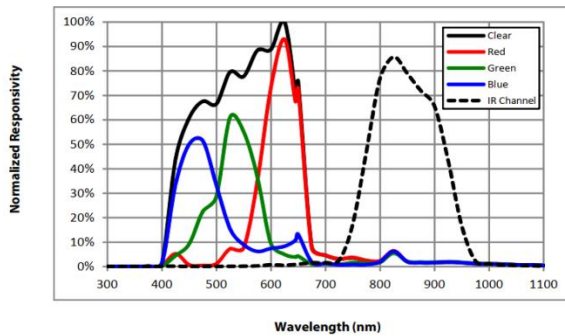


Рис.3. Спектральні характеристики приймального фотодіодного модуля TCS34903 [22].

В даному випадку для проведення дослідження знімаємо три спектральні складові. Інфрачервоний спектр не використовується, через значно меншу, близько ста разів, отриману інтенсивність, проте в цілому повторює типовий вигляд та характеристичні точки інших трьох складових. Інші складові та загальну структуру апаратної частини сенсора приведено в роботі [9].

### III. Експериментальна частина

Проведені вимірювання зміни інтенсивностей пропускання оптичного рідкокристалічного сенсора під дією різних спиртів, також показали схожість з аналогічними дослідженнями взаємодії рідкокристалічного сенсора з ацетоном.

Так, дослід з етанолом, результати якого приведені на рис 4, 5 чітко візуалізують перехідні процеси, що відбуваються в чутливому елементі.

В загальному можемо спостерігати декілька типових ділянок при переході чутливого елемента в ізотропний стан. Так перша ділянка представляє собою повільне наростання інтенсивностей пропускання всіх трьох складових спектру. Друга ділянка представляє собою пік тригер, що вказує на початок інтенсивного переходу суміші в ізотропний стан, при цьому інтенсивності пропускання спочатку дещо знижуються, особливо для червоної складової. Наступна ділянка відображає стрімкий перехід та збільшення інтенсивностей пропускання, особливо для зеленої та блакитної складових. Наступний пік відображає момент початку зворотнього процесу та,

відповідно, переходу чутливого елемента в початковий стан.

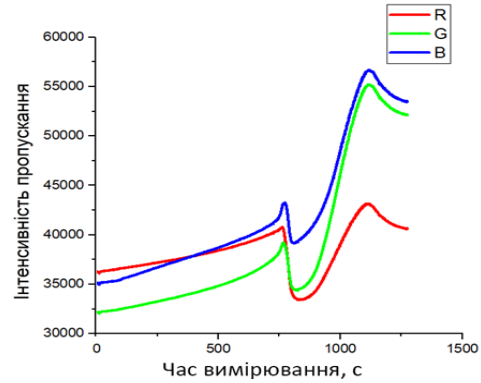


Рис. 4. Крива зміни інтенсивності пропускання чутливого рідкокристалічного елемента під дією етанолу з концентрацією 0,5 мл.

Для відображеного на рис. 5 дослід з підвищеною до 1 мл концентрацією етилового спирту можна спостерігати невелике зменшення часу проходження переходу. Крім цього присутня особлива характеристична точка, що з'являлась в досліді з ацетоном, а саме пересічення інтенсивностей зеленої та блакитної складових спектру.

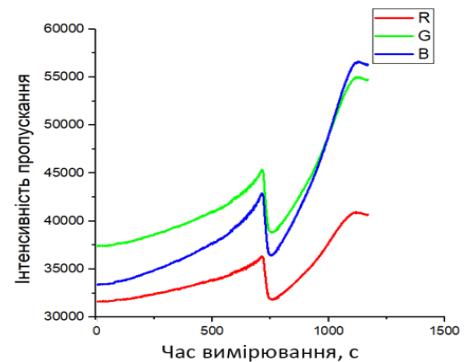


Рис. 5. Крива зміни інтенсивностей пропускання для чутливого рідкокристалічного елемента під дією етанолу з концентрацією 1 мл.

Взаємодія з метиловим спиртом, як видно на рис.6, є значно слабшою – незважаючи на більшу концентрацію (2 мл), реєстровані зміни інтенсивності пропускання істотно менші, і ознак зміни фазового стану не спостерігається.

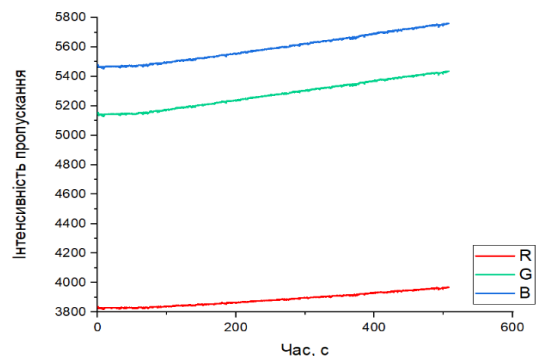
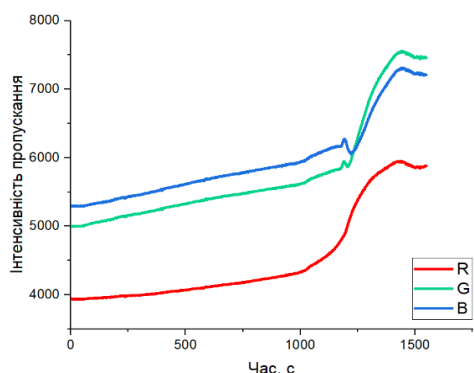


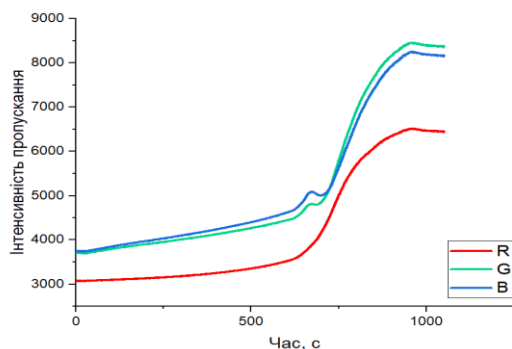
Рис. 6. Графік зміни інтенсивностей пропускання рідкокристалічного чутливого елемента при взаємодії з парами метилового спирту, концентрацією 2 мл.

Наступною в об'єм сенсора було поміщено суміш

метилового на ізопропилового спирту в пропорціях 50 на 50. Реакція даної суміші близька до взаємодії чутливого елементу з етиловим спиртом. Концентрація суміші в дослідженнях складала 0,5 (рис. 7) та 1 мл (рис. 8).



**Рис. 7.** Графік переходу в ізотропний стан чутливого рідкокристалічного елементу під дією суміші метилового та ізопропилового спиртів з концентрацією 0.5 мл.



**Рис. 8.** Графік переходу в ізотропний стан чутливого рідкокристалічного елементу під дією суміші метилового та ізопропилового спиртів з концентрацією 1 мл.

Результати вимірювань співпадають з очікуваннями та відповідають аналогічним результатам, що проводилися з іншими органічними розчинниками, зокрема, - ацетоном.

## Висновки

В результаті проведеного дослідження взаємодії трьох представників спиртів з рідкокристалічним чутливим елементом отримано результати, що добре корелюють з попередніми дослідженнями. Відносно низька взаємодія метилового спирту з чутливим елементом сенсора може компенсуватися нагрівом спирту перед поміщенням в вимірювальний об'єм сенсора. Загалом при взаємодії зі спиртами рідкокристалічна суміш на основі нематика E7 та холестерика CB15 показує дещо гіршу чутливість, ніж при взаємодії з ацетоном.

Іншим вагомим результатом є підтвердження загальної типової форми графіків, що ілюструють перехід рідкокристалічної суміші в ізотропний стан. На відміну від прогнозованого лінійного переходу, з швидкою стрибкоподібною реакцією чутливого елементу при досягненні критичної концентрації речовини аналіту, ми вже в другій серії експериментів отримали чітку реакцію розтягнуту в часі, з характерними точками.

Отримані результати дуже схожі на прояв так званої, «блакитної фази» використаної рідкокристалічної суміші [23-25]. Попередньо встановлено, що «блакитна фаза» для деяких рідкокристалічних сумішей в переважній більшості проявляється під дією температури, а не при взаємодії з оточуючими речовинами, проте дослідження продовжуються [26]. Подальші дослідження будуть спрямовані на встановлення відповідності між відомим переходом даної рідкокристалічної суміші в «блакитну фазу» під дією температури, та отриманими переходами при взаємодії з речовинами аналітами.

**Микитюк З.** – проф., доктор фізико-математичних наук;

**Баріло Г.** – проф., доктор технічних наук;

**Кремер І.** – доцент, кандидат технічних наук;

**Качурак Ю.** – аспірант;

**Самойлов О.** – дослідник, кандидат фізико-математичних наук;

**Козут І.** – проф., доктор технічних наук.

- [1] Lukas Pschyklenk, et al. *Optical gas sensing with encapsulated chiral-nematic liquid crystals*, ACS Applied Polymer Materials, 2.5, 1925(2020); <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00142>.
- [2] Xiaokang Ding and Yang Kun-Lin, *Liquid crystal based optical sensor for detection of vaporous butylamine in air*, Sensors and Actuators B: Chemical, 173, 607 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.07.067>.
- [3] O. Aksimentyeva, Z. Mykytyuk, A. Fechan, O. Sushynskyy, & B. Tsizh, *Cholesteric liquid crystal doped by nanosize magnetite as an active medium of optical gas sensor*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 589 (1), 83 (2014); <https://doi.org/10.1080/15421406.2013.872354>.
- [4] I. Rusyn, & R. Bataller, *Alcohol and toxicity*, Journal of hepatology, 59 (2), 387 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.jhep.2013.01.035>.
- [5] M. S. Hayreh, S. S. Hayreh, G. L. Baumbach, P. Cancilla, G. Martin-Amat, T. R. Tephly, ... & A. B. Makar, *Methyl alcohol poisoning: III, Ocular toxicity*, Archives of Ophthalmology, 95 (10), 1851 (1977); <https://doi.org/10.1001/archophth.1977.04450100153022>.
- [6] F. W. Karasek, M. J. Cohen, & D. I. Carroll, (1971), *Trace studies of alcohols in the plasma chromatograph—mass spectrometer*, Journal of Chromatographic science, 9 (7), 390 (1971); <https://doi.org/10.1093/chromsci/9.7.390>.

- [7] J. M. E. Quirke, A. C. L. Dams, & G. J. Van Berkel, *Chemical derivatization for electrospray ionization mass spectrometry. I. Alkyl halides, alcohols, phenols, thiols, and amine*, Analytical chemistry, 66 (8), 1302 (1994); <https://doi.org/10.1021/ac00080a016>.
- [8] J. Peláez, & M. Wilson, *Molecular orientational and dipolar correlation in the liquid crystal mixture E7: a molecular dynamics simulation study at a fully atomistic level*, Physical Chemistry Chemical Physics, 9 (23), 2968 (2007); <https://doi.org/10.1039/B614422E>.
- [9] Z. Mykytiuk, H. Barylo, I. Kremer, M. Ivakh, Y. Kachurak & I. Kogut, *Features of the transition to the isotropic state of the liquid crystal sensitive element of the gas sensor under the action of acetone vapor*, Physics and Chemistry of Solid State, 23 (3), 473 (2022); <https://doi.org/10.15330/pcss.23.3.473-477>.
- [10] O. L. Chapman, & R. W. King, *Classification of alcohols by nuclear magnetic resonance spectroscopy*, Journal of the American Chemical Society, 86 (6), 1256 (1964); <https://doi.org/10.1021/ja01060a068>.
- [11] R. J. Bradley, *Chemical properties of alcohols and their protein binding sites*. Cellular and Molecular Life Sciences CMLS, 57(2), 265 (2000); <https://doi.org/10.1007/PL00000689>.
- [12] H. A. Rizk, & I. M. Elanwar, *Dipole moments of glycerol, isopropyl alcohol, and isobutyl alcohol*, Canadian Journal of Chemistry, 46 (4), 507 (1968); <https://doi.org/10.1139/v68-084>.
- [13] M. Jorge, J. R. Gomes & M. C. Barrera, *The dipole moment of alcohols in the liquid phase and in solution*, Journal of Molecular Liquids, 356, 119033 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119033>.
- [14] G. E. O'Keefe, J. C. De Mello, G. J. Denton, K. J. McEwan, & S. J. Till, *Transient excited-state absorption of the liquid crystal CB15 [4-(2-methylbutyl)-4-cyanobiphenyl] in its isotropic phase*, Liquid crystals, 21 (2), 225 (1996); <https://doi.org/10.1080/02678299608032827>.
- [15] L. Lonhin, *Liquid crystals as sensory and bioequivalent materials*, Monograph, Kh.: ISMA, (2009).
- [16] S. Singh, *Phase transitions in liquid crystals*, Physics Reports, 324 (2-4), 107 (2000); [https://doi.org/10.1016/S0370-1573\(99\)00049-6](https://doi.org/10.1016/S0370-1573(99)00049-6).
- [17] C. P. Fan, & M. J. Stephen, *Isotropic-nematic phase transition in liquid crystals*, Physical Review Letters, 25 (8), 500 (1970); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.25.500>.
- [18] M. J. Stephen, & J. P. Straley, *Physics of liquid crystals*, Reviews of Modern Physics, 46 (4), 617 (1974); <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.46.617>.
- [19] O. Sushynskiy, M. Vistak, V. Dmytrah, *The sensitive element of primary transducer of protein optical sensor* Modern Problems of Radio Engineering, Telecommunications and Computer Science, Proceedings of the 13 International Conference on TCSET 2016, art.no.7452075,418 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.sna.2015.10.001>.
- [20] W. Wojcik, Z. Mykytyuk, M. Vistak, G. Barylo, R. Politanskyi, I. Diskovskiy, I. Kremer, M. Ivakh, W. Kotsun, *Optical sensor with liquid crystal sensitive element for amino acids detection*, Przegląd Elektrotechniczny, 96 (4), 178 (2020); <https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1542108>.
- [21] M. Vistak, V. Dmytrah, R. Fafula, I. Diskovskiy, Z. Mykytyuk, O. Sushynskiy, & Y. Horbenko, *Liquid crystals as an active medium of enzymes optical sensors*. In 2017 IEEE 7th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP) (pp. 04NB13-1) (2017, September) IEEE; <https://doi.org/10.1109/NAP.2017.8190326>.
- [22] TCS34903FN Datasheet [https://media.ncd.io/sites/2/20170721134410/AMS\\_TCS3490\\_Datasheet\\_1v02-516236.pdf](https://media.ncd.io/sites/2/20170721134410/AMS_TCS3490_Datasheet_1v02-516236.pdf)
- [23] I. A. Gvozдовskyy 'Blue phases' of highly chiral thermotropic liquid crystals with a wide range of near-room temperature. Liq.Cryst., 42 (10), 1391 (2015); <https://doi.org/10.1080/02678292.2015.1053001>.
- [24] DL Johnson, JH Flack, PP Crooker, *Structure and properties of the cholesteric blue phases*. Phys Rev Lett., v.45, 641 (1980); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.641>.
- [25] M.D. Asiqur Rahman, S. Mohd Said, S. Balamurugan, *Blue phase liquid crystal: strategies for phase stabilization and device development*, Sci.Technol.Adv.Mater., 16 (3), 033501-1 (2015); <https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/3/033501>.
- [26] B. Gurboga, E. Kemiklioglu, *Optical sensing of organic vapor using blue phase liquid crystals*, Liq.Cryst., 49 (11), 1428 (2022); <https://doi.org/10.1080/02678292.2022.2038294>.

Z. Mykytyuk<sup>1</sup>, H. Barylo<sup>1</sup>, I. Kremer<sup>1</sup>, Y. Kachurak<sup>1</sup>, O. Samoilo<sup>2</sup>, I. Kogut<sup>3</sup>

## **Nonlinear features of the transition of a liquid crystalline mixture into an isotropic state under the action of alcohol vapors**

<sup>1</sup>*Department of Electronic Engineering, Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine, [yurii.m.kachurak@lpnu.ua](mailto:yurii.m.kachurak@lpnu.ua)*

<sup>2</sup>*Department of Nanostructured Materials, Institute for Scintillation Materials, NAS of Ukraine, Kharkiv, Ukraine, [samoilovisma@gmail.com](mailto:samoilovisma@gmail.com)*

<sup>3</sup>*Department of Computer Engineering & Electronics, Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraine, [igor.kohut@pnu.edu.ua](mailto:igor.kohut@pnu.edu.ua)*

The work of an optical sensor for determining the concentration of alcohols, in particular methanol, ethanol and isopropanol, based on a liquid crystal sensitive element, was studied. The sensitive element is a mixture of cholesteric liquid crystal CB15 and nematic impurity E7. The detection and reaction of the sensitive element to the presence of alcohol vapors is investigated.

**Keywords:** optical sensor, E7, alcohols vapor, CB15.