

З. Микитюк¹, Г. Барило¹, І. Кремер¹, М. Івах¹, Ю. Качурак¹, І. Когут²

Особливості методики дослідження перехідного процесу рідкокристалічного чутливого елемента газового сенсора в ізотропний стан під дією парів ацетону

¹ Кафедра електроніки, Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна, yurii.m.kachurak@lpnu.ua

² Кафедра комп'ютерної інженерії та електроніки Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, м. Івано-Франківськ, Україна, igor.kohut@pnu.edu.ua

Описано процес детального дослідження перехідного процесу, який відбувається в чутливому елементі рідкокристалічного сенсора при взаємодії з парами ацетону. Стрибокподібний перехід рідкого кристала в ізотропний стан є однією з основних завдань, що заважає побудові рідкокристалічного сенсора ацетону. В дослідженні в якості чутливого елемента використано суміш нематичного рідкого кристалу E7 та холестеричної домішки CB15

Ключові слова: газовий сенсор, пари ацетону, чутливий елемент.

Received 21.04.2022; accepted 09.08.2022 p.

Вступ

Рідкокристалічні газові сенсори на сьогодні є перспективними компактними рішеннями для визначення концентрацій речовин-маркерів в газових сумішах [1]. На сьогодні основним методом визначення концентрацій таких речовин в газових сумішах є мас-спектрометрія, яка потребує для проведення вимірювань наявності кваліфікованого персоналу для обслуговування установки, а також є затратною по часу. Одним з основних застосувань для таких сенсорів є медицина, відповідно і речовини-маркери повинні бути пов'язаними з тією чи іншою зміною стану організму людини [2-5].

В загальному підходящим маркером хвороби може слугувати практично будь-яка речовина, що з'являється поза нормальним станом в складі газів видиху, співвідноситься до процесу протікання певної хвороби чи патології, а також є доступною для виявлення сучасними технічними засобами [6-8].

Ацетон - один з найбільш помітних і простих у визначенні маркерів, що може вказувати на порушення в роботі організму, зокрема на цукровий

діабет [9-11]. При наявності в людини цукрового діабету в організмі в наслідок окиснення жирних кислот виробляється надлишок ацетону [12, 13]. В здоровому стані концентрація ацетону у видиху складає від 0,39 до 0,85 ppm, а при діабеті може складати від 2,2 до 10 і більше ppm. Збільшення його концентрації можна виявити як в крові пацієнта, так і в складі повітря видиху [14-16]. Досліджувана сенсорна система може дозволити визначити його концентрацію в суміші газів видиху. На сьогодні проведено достатньо велику кількість досліджень по взаємодії рідкокристалічних чутливих елементів з парами ацетону [17,18].

В роботах [19-21] розроблена серія сенсорів активною речовиною яких є рідкокристалічна речовина. В основу роботи таких сенсорів покладена зміна довжини хвилі пропускання від концентрації аналіту і це може бути використано для ідентифікації парів хімічних речовин. В огляді [22] наведено широкий спектр активних середовищ оптичних сенсорів на основі рідкокристалічних речовин. Ці сенсори мають високу чутливість однак можуть бути перехресно чутливими до молекул подібної структури. Запропонований нами сенсор на основі

рідкокристалічних речовин є високочутливим, компактним та простим у застосуванні.

При проведенні попередніх досліджень по взаємодії рідкокристалічного чутливого елемента з парами ацетону вдалося зафіксувати реакцію сенсора на наявність маркеру. Проте при збільшенні концентрації ацетону в газовій суміші виявлено стрибкоподібну залежність, яка вказує на різкий перехід чутливого елемента в ізотропний стан. Аналогічний різкий перехідний процес отримано в роботі [18].

I. Чутливий елемент

Чутливий елемент сенсора представляє собою суміш нематичного рідкого кристалу E7 на оптично активної холестеричної домішки CB15. Основний принцип роботи рідкокристалічного чутливого елемента полягає в зміні спектральних характеристик рідкокристалічної суміші під дією парів ацетону [23].

E7 – чотириккомпонентна рідкокристалічна суміш на основі ціаністих рідких кристалів [24]. До її складу входять рідкі кристали 5CB, 7CB, 8OCB, 5CT. Склад суміші показано на рис. 1. Присутність в суміші чотирьох типів молекул з різними молекулярними розмірами та властивостями дозволяють виокремити таку суміш, як перспективну для проведення дослідження.

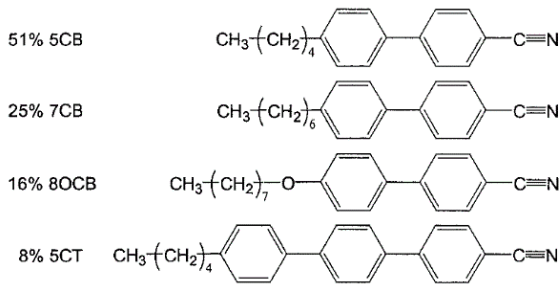


Рис. 1. Відсотковий склад суміші E7.

CB15 – (4-(2-метилбутил)-4-ціанобіфеніл) холестеричний рідкий кристал, що використовується як оптично-активна домішка.

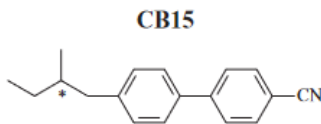


Рис. 2. Структура холестеричного рідкого кристалу CB15.

Молекули рідкокристалічної суміші E7 та CB15, як і ацетон можна охарактеризувати значним дипольним моментом, що спричиняє диполь-дипольну взаємодію між молекулами, та призводить до швидкого переходу рідкокристалічної суміші в ізотропний стан.

Нематична суміш E7 складається з 4-х компонентів, які мають подібну хімічну структуру (4-алкіл-4'-ціанобіфеніли або терфеніли) тому специфічна взаємодія між компонентами відсутня. В

результаті розглядаємо E7 як єдину практично однорідну нематичну матрицю.

Хірально домішка CB15 має теж подібну структуру молекули, тому можна вважати, що CB15, хоча й індукує спіральне закручування в системі, але не вносить якихось істотних змін в орієнтаційне впорядкування. Тому ми можемо розглядати систему E7+CB15 як якісно однорідну, з точки зору орієнтаційного впорядкування. Фактично маємо холестерину матрицю, яка буде взаємодіяти з ацетоном.

Розглянемо процес взаємодії холестеричної суміші з ацетоном. Під дією парів ацетону проходить зміна кроку холестеричної спіралі, яка описується виразом (1), що описує зміну кроку спіралі в першому наближенні [25]. Враховуючи, що домішка не оптично активна (пари ацетону) і не взаємодіє хімічно з матрицею.

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

Детальний опис впливу абсорбованої пари ацетону на крок холестеричної спіралі розглянуто в роботі [25].

При збільшенні концентрації парів ацетону та досягненні критичної концентрації параметр орієнтаційного порядку знизиться настільки, що відбувається перехід в ізотропну фазу. Через певний час ацетон випаровується, значення w у вищенаведених формулах зменшиться – аж до 0, і відбудеться зворотній фазовий перехід в орієнтаційно впорядковану холестеричну фазу. Колір рідкокристалічної суміші відновиться.

На першому етапі коли парів ацетону абсорбовано мало, і його кількості недостатньо для досягнення ізотропного переходу за формулою:

$$v = v_0(1-w) + k_v w(1-w) + v_d w \quad (2)$$

то буде змінюватись крок спіралі (тобто, λ_{\max}).

Це описується формулами:

$$\Delta p^{-1} = \left(\gamma T \frac{\partial p_0^{-1}}{\partial T} - p_0^{-1} + k_p \right) w - \left(\gamma T \frac{\partial p_0^{-1}}{\partial T} + 2k_p \right) \frac{w^2}{2} \quad (3)$$

$$\Delta p = \gamma T \frac{\partial p}{\partial T} w \quad (4)$$

Якщо ми не досягнемо ізотропного переходу, то поступово, після ізоляції системи від впливу парів ацетону, первісне значення p (λ_{\max} , кольору) повинно відновитися.

Цей процес покладено в основу роботи рідкокристалічного сенсора.

II. Апаратна частина сенсора

Вимірювання проводились за допомогою апаратно-програмного комплексу, який забезпечує вимірювання значень інтенсивностей трьох спектральних складових світла, що проходить через рідкокристалічний чутливий елемент.

Особливості методики дослідження перехідного процесу рідкокристалічного чутливого елементу...

На рис. 3 показано 1 – оптичні випромінювачі; 2 – приймальний модуль з фотодіодами (TCS34903); 3 – резервуар для речовин-маркерів; 4 – чутливий рідкокристалічний елемент; 5 – система на кристалі; 6 – персональний комп’ютер.

Загальний принцип роботи полягає в пропусканні світла з випромінювального елементу через рідкокристалічний чутливий елемент, який під дією речовини-маркера поступово здійснює перехід в ізотропний стан. Відповідну зміну інтенсивності пропускання чутливого елементу реєструє приймальний модуль з фотодіодами. Використаний фотодіодний модуль дозволяє визначати інтенсивності пропускання окремо для трьох спектральних складових. Інформація з приймального модуля відправляється на мікроконтролер, а далі через інтерфейс usb на персональний комп’ютер, де дані відображаються графічно за допомогою спеціального програмного забезпечення

III. Експеримент

На основі розробленого апаратно-програмного комплексу для аналізу характеру переходу рідкокристалічної речовини під дією парів ацетону ми дослідили характер зміни кроку холестеричної спіралі під час перехідного процесу в ізотропний стан.

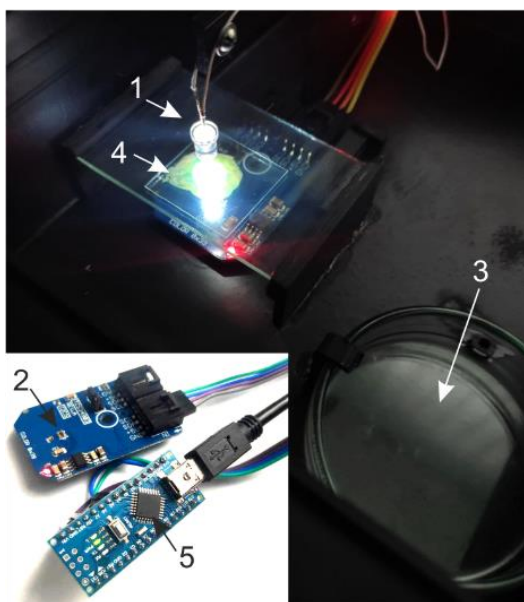
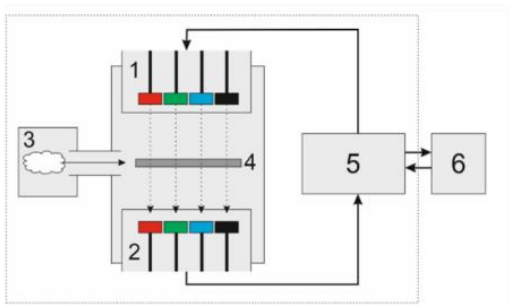


Рис. 3 Структура апаратно-програмного комплексу для дослідження характеристик рідкокристалічних чутливих елементів

Так, отримані графіки чітко відображають перехідні процеси розтягнуті в часі, на відміну від результатів в роботах [4,5]. На рис. 4 можна спостерігати зміну інтенсивності пропускання для трьох спектральних складових під дією незначної концентрації парів ацетону. Максимальні значення інтенсивностей пропускання досягаються через 5 хвилин проведення вимірювання, де рідкокристалічна суміш повністю переходить в ізотропний стан.

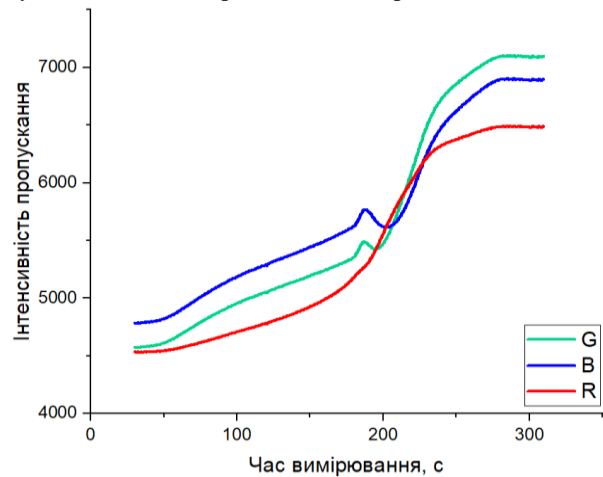


Рис. 4. Концентрація ацетону 0,1 мл (60 ppm).

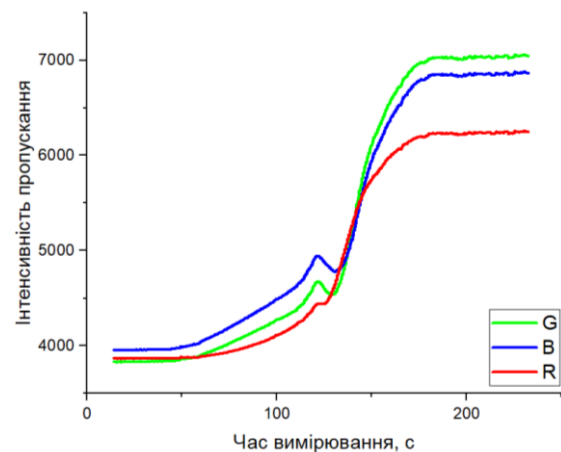


Рис. 5. Концентрація ацетону 0,2 мл (120 ppm).

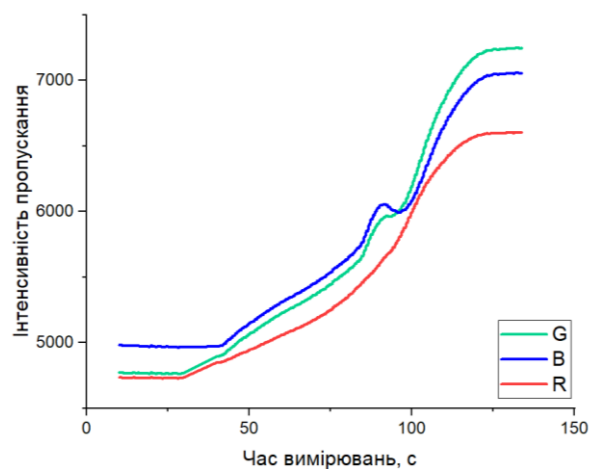


Рис. 6. Концентрація ацетону 0,4 мл (240 ppm).

Криві зміни спектральних характеристик на рис. 5 відображають вимірювання зміни інтенсивності

пропускання рідкокристалічного елементу при концентрації парів ацетону близько 120 ppm. При порівнянні з попереднім вимірюванням, варто відзначити аналогічну поведінку зміни інтенсивності всіх спектральних складових, а також зниження часу, що необхідний для досягнення ізотропного стану. В цьому досліді пікові значення пропускання досягаються за 3 хвилини вимірювань.

Останні вимірювання взаємодії рідкокристалічного чутливого елементу та парів ацетону проведено при концентрації ацетону близько 240 ppm та показано на рис. 6. Тут, як і в попередньому випадку варто звернути увагу на характерний вигляд вимірних кривих зміни інтенсивності, а також відповідно зміну часу досягнення рідким кристалом ізотропного стану. Зокрема в цьому вимірюванні насичення та перехід в ізотропний стан відбувається через 2 хвилини після введення ацетону.

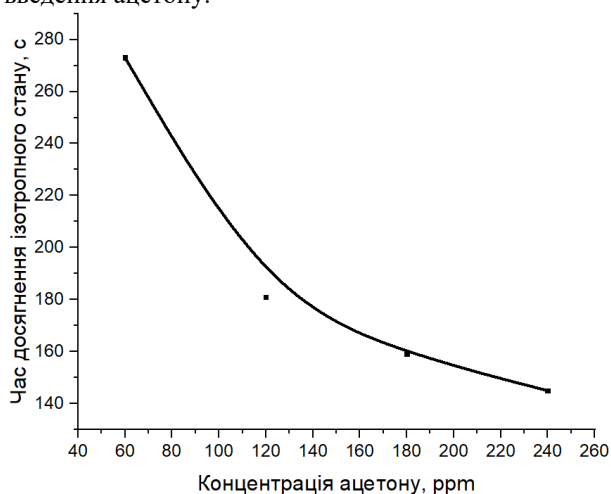


Рис. 7. Залежність часу переходу в ізотропний стан від концентрації ацетону

На основі проведених вимірювань побудовано графік залежності часу переходу рідкокристалічної суміші в ізотропний стан від концентрації ацетону (рис. 7). Відповідно, при збільшенні концентрації

ацетону, час необхідний на перехід в ізотропний стан зменшується.

Відповідно до візуальних спостережень зміни стану рідкого кристалу при проведенні експерименту можна говорити про повну прозорість рідкокристалічної суміші в кожному вимірюванні, що свідчить про перехід в ізотропний стан. Основна відмінність для різних концентрацій ацетону полягає в часі необхідному для досягнення рідкокристалічною сумішшю ізотропного стану.

Висновки

Досліджуваний рідкокристалічний чутливий елемент демонструє чітку залежність швидкості переходу ізотропного стану в залежності від концентрації ацетону. На відміну від попередніх досліджень, вдалося досягти поступового, а не різкого переходу рідкокристалічної суміші в ізотропний стан під дією парів ацетону, що є доброю основою для подальшого розвитку сенсора. Крім того, подане дослідження демонструє зміни в окремих спектральних компонентах, що дозволяє більш фундаментально визначити зміни ширини забороненої зони.

Микитюк Зиновій Матвійович – професор, доктор фізико-математичних наук, кафедра електронної інженерії;

Барило Григорій Іванович – професор, доктор технічних наук, кафедра електронної інженерії;

Кремер Ірина Петрівна – доцент, кандидат технічних наук, кафедра електронної інженерії

Івах Марія Степанівна – доцент, кандидат технічних наук, кафедра електронної інженерії;

Качурак Юрій Михайлович – аспірант, кафедра електронної інженерії;

Когут Ігор Тимофійович – професор, доктор технічних наук, кафедра комп'ютерної інженерії та електроніки.

- [1] C. Esteves, E. Ramou, A.R.P. Porteira, A.J. Moura, A.C.A. Roque, Seeing the Unseen: The Role of Liquid Crystals in Gas-Sensing Technologies. *Adv. Optical Mater.* 8, 1902117 (2020); <https://doi.org/10.1002/adom.201902117>.
- [2] Z. Mykytyuk, G. Barylo, V. Virt et al. Optoelectronic Sensor Based on Liquid Crystal Substances for the Monitoring of Amino Acids, 2018 International Scientific-Practical Conference Problems of Infocommunications. *Science and Technology (PIC S&T)*, 177-180 (2018). <https://doi.org/10.1109/INFOCOMMST.2018.8632115>.
- [3] M.V. Vistak, et al. A liquid crystal-based sensitive element for optical sensors of cholesterol, *Funct. Mater.*, 24(4), 687 (2017); <https://doi.org/10.15407/fm24.04.687>.
- [4] W. Wójcik, Z. Mykytyuk, M. Vistak et al., Sensor optyczny z elementem ciekłokrystalicznym do wykrywania aminokwasów, *Przegląd Elektrotechniczny* 96(4), 178-181 (2020); <https://doi.org/10.15199/48.2020.04.37>.
- [5] M. Vistak, Z. Mykytyuk, F. Vezyr, V. Polishchuk, Cholesteric-nematic mixture as a sensitive medium of optical sensor for amino acids, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 672(1), 67 (2018) <https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1542108>.
- [6] M. Vistak, V. Dmytrah, R. Fafula, I. Diskovskiy, Z. Mykytyuk, O. Sushynskiy, G. Barylo, Y. Horbenko, Liquid crystals as an active medium of enzymes optical sensors, 7th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP) (IEEE, Odessa, 2017) pp.04NB13-1-04NB13-4; <https://doi.org/10.1109/NAP.2017.8190326>.

- [7] T.V. Prystay, Z.M. Mykytyuk, O.Y. Sushynskiy, A.V. Fechan, M.V. Vistak, Nanocomposite based on a liquid crystal doped with aluminum nitride nanotubes for optical sensor of sulfur dioxide, *Journal of the Society for Information Display* 23(9), 438 (2015); <https://doi.org/10.1002/jsid.380>.
- [8] O. Sushynskiy, M. Vistak, Z. Gotra, A. Fechan, Z. Mikityuk, Silicon dioxide nanoporous structure with liquid crystal for optical sensors, *Proc. SPIE 9127, Photonic Crystal Materials and Devices XI*, 91271F (2014); <https://doi.org/10.1117/12.2051742>.
- [9] J.C. Anderson, Measuring breath acetone for monitoring fat loss: Review, *Obesity* 23(12), 2327–2334 (2015); <https://doi.org/10.1002/oby.21242>.
- [10] M. Sun, X. Zhao, H. Yin et al. Study of breath acetone and its correlations with blood glucose and blood beta-hydroxybutyrate using an animal model with lab-developed type 1 diabetic rats, *RSC Adv.* 5, 71002–71010 (2015).
- [11] I. Kim, S. Choi, S. Kim, J. Jang, *Smart Sensors for Health and Environment Monitoring*. (Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2015). p. 19–49.
- [12] H.W.J. Baynes, *Pathophysiology, Diagnosis and Management of Diabetes Mellitus*, *Diabetes Metab.* 6, 2 (2015); <https://doi.org/10.4172/2155-6156.1000541>.
- [13] J. Lee, J. Ngo, D. Blake et al., Improved predictive models for plasma glucose estimation from multi-linear regression analysis of exhaled volatile organic compounds, *J. Appl. Physiol.* 107(1), 155-160 (2009); <https://doi.org/10.1152/jappphysiol.91657.2008>.
- [14] T.D. Minh, S.R. Oliver, J. Ngo, et al., Noninvasive measurement of plasma glucose from exhaled breath in healthy and type 1 diabetic subjects, *Am. J. Physiol. Endocrinol. Metab.* 300, E1175 (2011); <https://doi.org/10.1152/ajpendo.00634.2010>.
- [15] M. Righettoni, A. Schmid, A. Amann, S.E. Pratsinis, Correlations between blood glucose and breath components from portable gas sensors and PTR-TOF-MS, *J. Breath Res.* 7(3), 037110 (2013); <https://doi.org/10.1088/1752-7155/7/3/037110>.
- [16] W. Miekisch, J.K. Schubert, From highly sophisticated analytical techniques to life-saving diagnostics: Technical developments in breath Analysis, *TrAC Trends Anal. Chem.* 25(7), 665–673 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.trac.2006.05.006>.
- [17] Z. Mykytyuk, I. Kremer, M. Ivakh, I. Diskovskiy, S. Khomyak, Optical sensor with liquid crystal sensitive element for monitoring acetone vapor during exhalation, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 721(1), 24-29 (2021); <https://doi.org/10.1080/15421406.2021.1905273>.
- [18] C. Esteves, E. Ramou, A.R.P. Porteira, A.J. Moura, A.C.A. Roque, Seeing the Unseen: The Role of Liquid Crystals in Gas-Sensing Technologies. *Adv. Optical Mater.* 8, 1902117 (2020). <https://doi.org/10.1002/adom.201902117>.
- [19] Y. Han, K.B. Pacheco Morillo, C.W.M. Bastiaansen et al., Optical monitoring of gases with cholesteric liquid crystals, *J. Am. Chem. Soc.* 132(9), 2961-2967 (2010); <https://doi.org/10.1021/ja907826z>.
- [20] N. Kirchner, L. Zedler, T.G. Mayerhofer, and G.J. Mohr, Functional liquid crystal films selectively recognize amine vapours and simultaneously change their colour, *Chem. Commun.* 14, 1512 (2006); <https://doi.org/10.1039/B517768E>.
- [21] Sutarlie, L., Qin, H., K.-L. Yang, Polymer stabilized cholesteric liquid crystal arrays for detecting vaporous amines, *The Analyst.* 135, 1691-1696 (2010); <https://doi.org/10.1039/B926674G>.
- [22] C. Esteves, E. Ramou, A.R.P. Porteira, A.J. Moura, A.C.A. Roque, Seeing the Unseen: The Role of Liquid Crystals in Gas-Sensing Technologies. *Adv. Optical Mater.* 8(11), 1902117 (2020); <https://doi.org/10.1002/adom.201902117>.
- [23] R. Politanskyi, M. Vistak, G. Barylo, A. Andrushak, Simulation of anti-reflecting dielectric films by the interference matrix method, *Optical Materials* 102, 109782 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109782>.
- [24] J. Peláez and M. Wilson, Comparison of structural properties of some liquid crystals, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9, 2968-2975 (2007); <https://doi.org/10.1039/B614422E>.
- [25] Lysetskyi Lonhin, *Liquid crystals as sensory and bioequivalent materials*. Monograph, Kh.: ISMA, 242 p. (2009).

Z. Mykytyuk,¹ G. Barylo,¹ I. Kremer,¹ M. Ivakh,¹ Y. Kachurak¹, I. Kogut²

Features of the transition to the isotropic state of the liquid crystal sensitive element of the gas sensor under the action of acetone vapor

¹Lviv Polytechnic National University, Ukraine, yurii.m.kachurak@lpnu.ua

²Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ukraine, igor.kohut@pmu.edu.ua

The process of detailed research of the transient process, which takes place in the sensitive element of the liquid crystal sensor during interaction with acetone vapors, is described. The abrupt transition of the liquid crystal to the isotropic state is one of the main obstacles which prevents the construction of an acetone liquid crystal sensor. A mixture of nematic liquid crystal E7 and cholesteric impurity CB15 was used as a sensitive element.

Keywords: gas sensor, acetone vapor, sensitive element.