

З. Микитюк¹, І. Когут², Ю. Качурак¹, М. Вісьтак³, О. Блавт¹, І. Кремер¹,
О. Шимчишин¹, Р. Тимкович¹

Зміна спектральних характеристик рідкокристалічного активного середовища допованого багат шаровими вуглецевими нанотрубками під дією нітроген діоксиду

¹Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна;

²Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, м. Івано-Франківськ, Україна;
igor.kohut@pnu.edu.ua

³Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького, м. Львів, Україна

В роботі досліджено вплив діоксиду азоту (NO_2) на спектральні характеристики рідкокристалічної суміші, легованої багат шаровими нанотрубками. Рідкокристалічну суміш синтезовано на базі холестеричного рідкого кристалу ВЛО-61 та нематика 5СВ (26%) із широким діапазоном температур існування мезофази, концентрація нанотрубок становила до 0,7%. Встановлено, що введення нанотрубок в суміш призводить до істотного збільшення чутливості суміші до неорганічних речовин за рахунок збільшення абсорбції. Проведено аналіз зміни спектральних властивостей суміші при різних концентраціях діоксиду азоту в об'ємі сенсора та визначено коефіцієнт спектральної чутливості. Отримані результати вказують на можливе використання цієї суміші як чутливого елемента сенсора для виявлення азотних сполук у майбутньому.

Ключові слова: оптика, рідкі кристали, діоксид азоту, рідкокристалічний сенсор.

Подано до редакції 10.10.2024; прийнято до друку 07.02.2025.

Вступ

На сьогодні загрози військових конфліктів постійно зростають, внаслідок чого актуальною стає проблема виявлення надмалих кількостей вибухових речовин на відстані чи в складних умовах. Виявлення слідів вибухових речовин активно досліджується вченими [1-3]. Серйозну небезпеку створюють вибухові речовини, зокрема гексоген, пентан, нітрогліцерин, тротил, октоген, більшість з яких містять нітрогрупи. Тому багато відомих методів виявлення спрямовані не на пошук конкретно вибухових речовин, а на виявлення речовин, що містять азот [4-5].

Діоксид азоту (NO_2) є надзвичайно токсичним забруднювачем навколишнього середовища. Тривалий

вплив NO_2 у високих концентраціях може призвести до смерті [6].

Було розроблено різні технології виявлення шкідливих газів, які ґрунтуються на використанні різноманітних фізико-хімічних механізмів передачі сигналу, таких як колориметричний, металооксидний, електрохімічний, хемілюмінесцентний і напівпровідниковий. Незважаючи на те, що деякі з цих технологій були розроблені та комерціалізовані, вони обмежені у своєму застосуванні через відсутність необхідної чутливості, селективності або портативності, необхідних для вимірювання несприятливого рівня NO_2 у складному професійному середовищі [7-8].

Розроблення нових сенсорних технологій вимагає створення передових систем матеріалів, які демонструють значні зміни у своїх фізичних властивостях при відповідних концентраціях

токсичних газів. Це дозволить уникнути використання громіздких і складних пристроїв та зменшити споживання електроенергії. Системи матеріалів на основі рідких кристалів (РК) можуть вирішити цю проблему, дозволяючи створити надійну, легку та чутливу сенсорну платформу з мінімальним енергоспоживанням.

Рідкокристалічні оптичні сенсори газів характеризуються малим часом відгуку, та високою селективністю. Такі сенсори можуть проводити вимірювання в реальному часі, є компактними та ефективними. Основним чутливим елементом такого сенсора є рідкокристалічна комірка, характеристики якої змінюються внаслідок адсорбції газу її поверхнею. В такому випадку зміна оптичних властивостей рідкокристалічної суміші під дією речовини переходить в зміну одного з параметрів, що використовується для визначення концентрації такого газу [9-12]. Серед таких параметрів можуть бути інтенсивності пропускання, характеристики фазових переходів, зміни спектральних характеристик.

В нашому дослідженні, основним механізмом, що використовується для виявлення газу є вплив їх максимумів поглинання на спектральну характеристику рідкокристалічної комірки. Для кожного з газів лінії поглинання є специфічними, а самі діапазони поглинання в різних ділянках спектру мають різні характеристики. Гази сімейства NO_x, зокрема NO₂, проявляють сильне поглинання в ближній ультрафіолетовій та видимій областях спектра. Спектральна характеристика NO₂, у видимій області, представлена широким піком в області 300-450 нм [13]. Неорганічні гази можна виявити якщо їхні лінії поглинання лежать в межах діапазону довжин хвиль спектрометра, і часто виявляються за мінімальним поглинанням [14-15].

Для отримання спектральних характеристик найпростіша конфігурація це комірка, крізь яку проходить газ. Така комірка оптоволоконном з'єднана з джерелом випромінювання, і з чутливою матрицею спектрофотометра.

І. Чутливий елемент

Рідкі кристали на сьогодні використовуються для створення багатьох сенсорів хімічних речовин та сенсорів фізичних величин. Проте використання немодифікованих рідкокристалічних комірок іноді недостатньо. Останнім часом популярною темою досліджень стала інтеграція нанорозмірних матеріалів у рідкі кристали. Введення наноматеріалів у рідкокристалічні суміші призводить до зміни їх параметрів. Ці зміни властивостей рідкокристалічних матеріалів внаслідок модифікації наночастинками лежать в основі створення нових компонентів електроніки та розширення можливостей рідкокристалічних сенсорів.

Бінарні системи для первинних перетворювачів оптичних сенсорів, наприклад, рідкий кристал-наночастинка, дають змогу створювати ефективні активні середовища, в яких наночастинка, взаємодіючи з досліджуваною речовиною, забезпечує

модуляцію спектральних характеристик рідкого кристала [16-17].

Дослідження впливу нанорозмірних частинок на електрооптичні властивості рідкокристалічних матеріалів відкриває перспективи для створення нових нанорозмірних композитів, які можуть бути використані в якості активних матеріалів для елементів і пристроїв електроніки.

Модифікація властивостей рідких кристалів для створення оптично чутливих середовищ на їхній основі для різних типів оптоелектронних пристроїв здійснюється переважно за рахунок розроблення нових багатокомпонентних рідкокристалічних сумішей. Однак цей підхід практично вичерпав себе, тому в останні роки значна увага приділяється композитним системам на основі рідких кристалів з унікальними електро- та магнітооптичними властивостями. Перспективним є впровадження в анізотропне середовище об'єктів з розмірами, що відповідають радіусу дії міжмолекулярних сил, що забезпечує значні зміни всіх фізичних параметрів таких композитних матеріалів.

Як активні елементи оптичних сенсорів на основі рідких кристалів використовуються як власні, так і індуквані холестеричні рідкі кристали з низьким вмістом нанорозмірних домішок. Вибір холестеричної матриці для розробки чутливих середовищ первинного перетворювача оптичного сенсора газу обумовлений її хімічною стійкістю та стабільністю мезофази при кімнатних температурах. [18-20].

Як базові рідкокристалічні матриці було обрано промислово суміш холестеричних рідких кристалів - BLO-61, яка відзначається мінімальним селективним пропусканням на довжині хвилі 480 нм. Спектральна характеристика рідкого кристалу BLO-61 наведена на рис. 1. Суттєвими перевагами даної рідкокристалічної суміші є хімічна інертність та стабільністю існування мезофази в температурному інтервалі від 11 до 68°C.

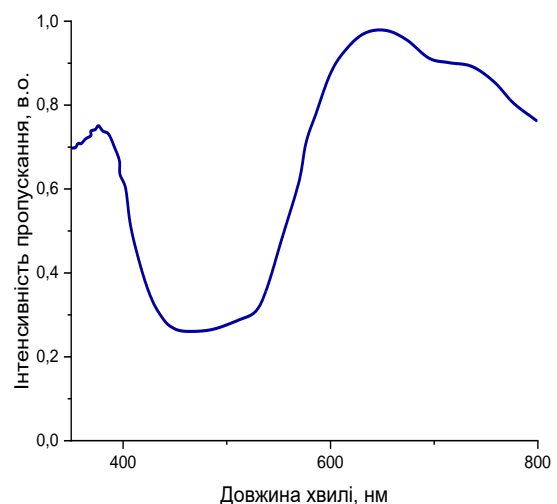


Рис. 1. Спектральна характеристика ХПК BLO-61.

Для отримання холестерико-нематичної суміші використано нематичний рідкий кристал 5CB (4-пентил-4-ціанобіфеніл).

Перший етап створення досліджуваних нанокомпозитів полягав у додаванні до

холестеричного рідкого кристалу - нематичного для утворення холестерико-нематичної суміші. Концентрація нематика підбирались так, щоб отримати максимум селективного відбивання у видимій області та в даному дослідженні складає 25%.

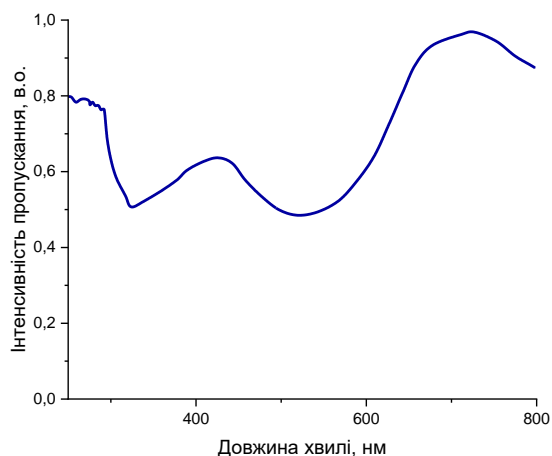


Рис. 2. Спектр пропускання холестерико-нематичної суміші з концентрацією 5CB – 25 %.

Для отримання однорідної суміші, рідкокристалічна суміш за рахунок нагрівання переводилась в ізотропний стан, а вже після цього додавались багатостінні нанотрубки. Подальше доведення суміші до однорідності проводилось в ультразвуковій ванні впродовж 1 години. За необхідності час проведення ультразвукового змішування можна збільшити. В ізотропній фазі рідкокристалічної суміші спостерігається ефективне утворення однорідної суміші. За рахунок цього отримано однорідні суміші з низькою коагуляцією в холестерико-нематичній суміші.

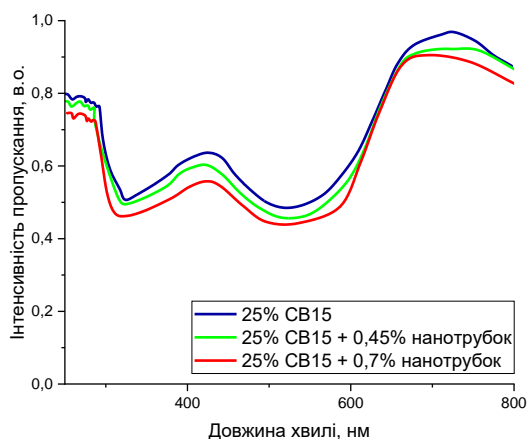


Рис. 3. Спектральна характеристика нанокompозиту на основі холестерико нематичної суміші, з концентрацією нематика 5CB 25% та домішкою багатостінних вуглецевих нанотрубок.

Вуглецеві нанотрубки за рахунок великої ефективною поверхні здатні абсорбувати хімічні речовини, що дозволяє за рахунок їх використання збільшувати абсорбцію речовини коміркою, та відповідно збільшувати чутливість рідкокристалічної комірки [21-23]. Так в роботі [24] для суттєвого

збільшення чутливості рідкокристалічної комірки до NO_2 використано доповання суміші багатостінними нанотрубками, з ваговою концентрацією 0,7%.

На рис. 3 наведено спектральні характеристики холестерико-нематичної суміші з концентрацією нематика 5CB 25% та домішкою вуглецевих нанотрубок 0,45 та 0,7 ваг.%.

II. Експеримент

Спектр нематичного рідкого кристала домішки 5CB характеризується мінімумом поглинання на довжині хвилі 360 нм, що є наближеним до довжини хвилі максимуму поглинання спектру NO_2 у видимій області. Тому використання рідкого кристалу 5CB в якості активного елемента оптичного сенсора NO_2 є доцільним.

У ході взаємодії діоксиду азоту з рідким кристалом 5CB відбувається зміна спектральних характеристик рідкого кристала, продемонстрована на рис. 4.

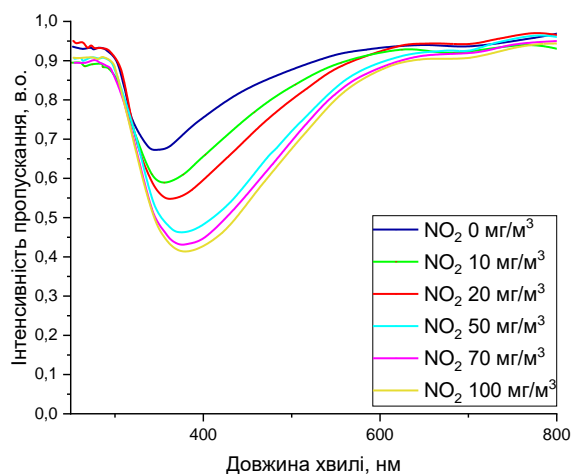


Рис. 4. Зміна спектральних характеристик нематичного рідкого кристалу 5CB під впливом NO_2 .

З рис. 4 можна зробити висновок, що в результаті взаємодії з діоксидом азоту відбувається зсув спектрального мінімуму пропускання рідкого кристала 5CB в довгохвильову область спектру. Така зміна спектральних характеристик відбувається внаслідок взаємодії молекул 5CB з молекулами NO_2 . Довжина хвилі мінімуму пропускання рідкого кристалу змінюється від 360 до 384 нм при зміні концентрації газу від 0 до 100 mg/m^3 . Мінімальна концентрація NO_2 для зміни спектральної характеристики 5CB становить 10 mg/m^3 . Залежність зсуву максимуму поглинання від концентрації діоксиду азоту продемонстровано на рис. 5.

В залежності від концентрації нематика 5CB в холестерико-нематичній суміші можемо спостерігати відмінності між зміною спектральних характеристик нанокompозитів під дією NO_2 . Спектральні характеристики нанокompозитів на основі ХНС із концентрацією 5CB 25% та ХНС із концентрацією 5CB 25% та домішкою багатостінних нанотрубок 0,7% під дією діоксиду азоту зображено на рис. 6 та 7, відповідно. Можемо стверджувати, що додавання

багатошарових нанотрубок до рідкокристалічної суміші збільшує зсув спектральних характеристик, та дозволяє виявляти менші концентрації NO_2 . При взаємодії рідкокристалічного чутливого елемента з газом відбувається зсув двох мінімумів пропускання в зустрічних напрямках, а при високих концентраціях діоксиду азоту два піки зливаються в один широкий.

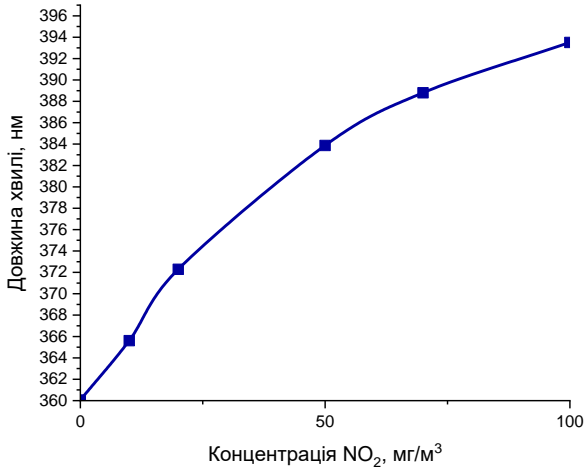


Рис. 5. Зміна максимуму поглинання 5СВ від концентрації NO_2 .

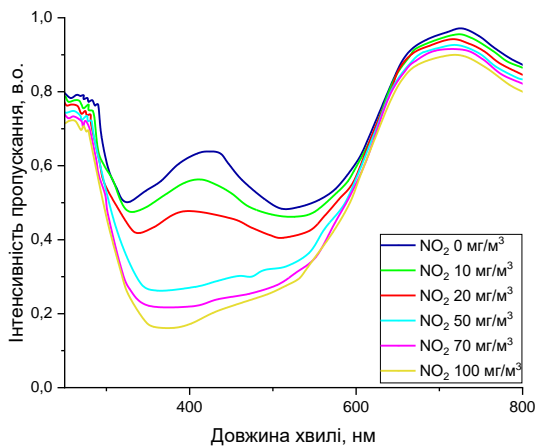


Рис. 6. Спектр пропускання рідкокристалічної суміші з концентрацією нематика 5СВ 25% під дією NO_2 .

Експеримент з дослідження спектральних характеристик нематичного рідкого кристала 5СВ під впливом SO_2 та NO_2 демонструє його взаємодію з діоксидом азоту, та посилення такої взаємодії внаслідок створення холестерико-нематичної суміші з холестериком ВЛО-61, та наступне подальше збільшення чутливості після допування суміші багатошаровими нанотрубками з концентрацією 0,7 %.

Коефіцієнт спектральної чутливості нематика 5СВ до NO_2 становить $0,38 \text{ нм/мг/м}^3$. Використання холестерико-нематичної суміші на основі ВЛО-61 та 25% 5СВ підвищує коефіцієнт спектральної чутливості майже вдвічі. Під час додавання багатостінних нанотрубок до рідкокристалічної суміші досягається максимальна чутливість до діоксиду азоту, яка наближається до 5 нм/мг/м^3 . Це збільшення спектральної чутливості пояснюється тим, що

коефіцієнт спектральної чутливості визначається не тільки питомою поверхнею карбонових нанотрубок, але й кривизною їх поверхні. У багатостінних нанотрубках кривизна поверхні значно менша, ніж у одностінних, тому молекули легше абсорбуються на них, що й призводить до збільшення коефіцієнта спектральної чутливості.

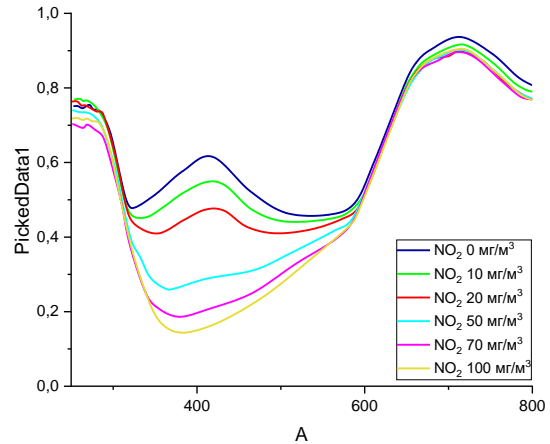


Рис. 7. Спектр пропускання рідкокристалічної суміші з концентрацією нематика 5СВ 25% та допованої багатостінними нанотрубками під дією NO_2

Висновок

В результаті проведеного дослідження вивчено взаємодію нематичного рідкого кристала СВ15 та сумішей на його основі, допованих багатошаровими нанотрубками з діоксидом азоту. Отримані графіки демонструють суттєве збільшення спектральної чутливості до NO_2 , при додаванні до рідкокристалічної суміші 0,7% багатостінних нанотрубок. Подальші перспективи дослідження полягають у розширенні переліку NO_x сполук для взаємодії з рідкокристалічним чутливим елементом допованим нанотрубками. А також пошук нових рідкокристалічних сумішей, які за рахунок своїх характеристик могли б демонструвати кращу чутливість до NO_x сполук.

Подяка

Дослідження виконано за підтримки проекту МОН України: "Багатофункціональна сенсорна мікросистема неінвазійного неперервного моніторингу та аналізу біосигналів людини" (номер державної реєстрації: 0124U000384).

Микитюк З. – доктор фіз.-мат. наук, професор;
Козут І. – доктор технічних наук, професор;
Качурак Ю. – аспірант;
Вісьтак М. – доктор технічних наук, професор;
Блавт, О. – доктор педагогічних наук, професор;
Кремер І. – кандидат технічних наук, доцент;
Шимчишин О. – кандидат технічних наук, доцент;
Тимкович Р. – аспірант.

- [1] K.C. To, S. Ben-Jaber, & I.P. Parkin, *Recent developments in the field of explosive trace detection*. ACS nano, 14(9), 10804 (2020); <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c01579>.
- [2] J.S. Caygill, F. Davis, & S.P. Higson, *Current trends in explosive detection techniques*. Talanta, 88, 14 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.11.043>.
- [3] L. Capineri, & E.K. Turmuş, (Eds.). *Explosives detection: Sensors, electronic systems and data processing*. (Springer Nature 2020).
- [4] R. Yoo, H.S. Lee, W. Kim, Y. Park, A. Koo, S.H. Jin, & W. Lee, *Selective detection of nitrogen-containing compound gases*. Sensors, 19(16), 3565 (2019); <https://doi.org/10.3390/s19163565>.
- [5] J. Song, M. Li, C. Zou, T. Cao, X. Fan, B. Jiang, & P.A. Peng, *Molecular characterization of nitrogen-containing compounds in humic-like substances emitted from biomass burning and coal combustion*. Environmental Science & Technology, 56(1), 119 (2021); <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c04451>.
- [6] A. Leal-Junior, M.S. Soares, P.M. de Almeida, & C. Marques, *Cholesteric liquid crystals sensors based on nanocellulose derivatives for improvement of quality of human life: A review*. Advanced Sensor Research, 2(10), 2300022 (2023); <https://doi.org/10.1002/adsr.202300022>.
- [7] A. Sen, K.A. Kupcho, B.A. Grinwald, H.J. VanTreeck, & B.R. Acharya, *Liquid crystal-based sensors for selective and quantitative detection of nitrogen dioxide*. Sensors and Actuators B: Chemical, 178, 222 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.12.036>.
- [8] P.L. Kebabian, S.C. Herndon, & A. Freedman, *Detection of nitrogen dioxide by cavity attenuated phase shift spectroscopy*. Analytical chemistry, 77(2), 724 (2005); <https://doi.org/10.1021/ac048715y>.
- [9] Z. Mykytiuk, A. Fechan, V. Petryshak, G. Barylo, O. Boyko, *Optoelectronic multi-sensor of SO₂ and NO₂ gases. Modern Problems of Radio Engineering, Telecommunications and Computer Science, Proceedings of the 13th International Conference on TCSET 2016*, 402-405, 7452070 (2016).
- [10] Z.M. Mykytyuk, H.I. Barylo, I.P. Kremer, Y.M. Kachurak, & O.Y. Shymchyshyn, *Sensitive liquid crystal composites for optical sensors*. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 768(2), 1-8 (2024); <https://doi.org/10.1080/15421406.2023.2235865>.
- [11] O. Sushynskiy, M. Vistak, Z. Gotra, F. Andriy, Z. Mykytyuk, *Silicon dioxide nanoporous structure with liquid crystal for optical*. Proceedings of SPIE- The International Society for Optical Engineering, 9127, 91271F (2014); <https://doi.org/10.1117/12.2051742>.
- [12] Z.M. Mykytyuk, Y.M. Kachurak, M.V. Vistak, I.T. Kogut, R.L. Politsanskyi, O.Y. Shymchyshyn, & P.V. Vashchenko, *Induced blue phase of cholesteric-nematic mixtures under the action of acetone vapors*. Physics and Chemistry of Solid State, 25(1), 109 (2024); <https://doi.org/10.15330/pcss.25.1.109-113>.
- [13] E. Haller, H. Köppel, & L.S. Cederbaum, *The visible absorption spectrum of NO₂: A three-mode nuclear dynamics investigation*. Journal of molecular spectroscopy, 111(2), 377 (1985); [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(85\)90013-X](https://doi.org/10.1016/0022-2852(85)90013-X).
- [14] S.S. Brown, *Absorption spectroscopy in high-finesse cavities for atmospheric studies*. Chemical reviews, 103(12), 5219 (2003).
- [15] S. Berciaud, L. Cagnet, P. Poulin, R.B. Weisman, & B. Lounis, *Absorption spectroscopy of individual single-walled carbon nanotubes*. Nano letters, 7(5), 1203 (2007); <https://doi.org/10.1021/nl062933k>.
- [16] C. Dong, Z. Zhou, X. Gu, Y. Zhang, G. Tong, Z. Wu, & F. Tang, *Dynamic Spectral Modulation on Meta-Waveguides Utilizing Liquid Crystal*. Advanced Science, 10(34), 2304116 (2023); <https://doi.org/10.1002/advs.202304116>.
- [17] W. Wojcik, M. Vistak, Z. Mykytyuk, R. Politsanskyi, I. Diskovskiy, O. Sushynskiy, I. Kremer, T. Prystay, A. Jaxylkova, I. Shedreyeva, *Technical solutions and SPICE modeling of optical sensors*. Przegląd Electrotechniczny, 96(10), 173 (2020); <https://doi.org/10.15199/48.2020.10.18>.
- [18] M.J. Dewar, & R.S. Goldberg, *Effects of central and terminal groups on nematic mesophase stability*. The Journal of Organic Chemistry, 35(8), 2711 (1970).
- [19] M. Hagar, H.A. Ahmed, & G.R. Saad, *Mesophase stability of new Schiff base ester liquid crystals with different polar substituents*. Liquid Crystals, 45(9), 1324 (2018); <https://doi.org/10.1080/02678292.2018.1435831>.
- [20] D. Ster, U. Baumeister, J.L. Chao, C. Tschierske, & G. Israel, *Synthesis and mesophase behaviour of ionic liquid crystals*. Journal of Materials Chemistry, 17(32), 3393 (2007); <https://doi.org/10.1039/B705519F>.
- [21] M. Khan, & S.Y. Park, *Liquid crystal-based proton sensitive glucose biosensor*. Analytical chemistry, 86(3), 1493 (2014); <https://doi.org/10.1021/ac402916v>.
- [22] O. Batir, E. Bat, & E. Bukusoglu, *Strain-enhanced sensitivity of polymeric sensors templated from cholesteric liquid crystals*. Soft Matter, 16(29), 6794. (2020); <https://doi.org/10.1039/D0SM00905A>.
- [23] B. Montrucchio, A. Sparavigna, & A. Strigazzi, *A new image processing method for enhancing the detection sensitivity of smooth transitions in liquid crystals*. Liquid crystals, 24(6), 841(1998); <https://doi.org/10.1080/026782998206669>.
- [24] Z.M. Mykytyuk, M.V. Vistak, I.T. Kogut, & V.S. Petryshak, *Highly sensitive active medium of sensor NO₂, based on cholesteric nematic mixture with impurities of carbon nanotubes*. Physics and Chemistry of Solid State, 22(3), 426 (2021); <https://doi.org/10.15330/pcss.22.3.426-431>.

Z. Mykytyuk¹, I. Kogut², Y. Kachurak¹, M. Vistak³, O. Blavt¹, I. Kremer¹,
O. Shymchyshyn¹, R. Tymkovich¹

Changes in the spectral characteristics of the liquid crystalline active medium doped with multi-walled carbon nanotubes under the influence of nitrogen dioxide

¹Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine,

²Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraine, igor.kohut@pnu.edu.ua,

³Danylo Halytsky Lviv National Medical University, Lviv, Ukraine

The paper examines the effect of nitrogen dioxide (NO₂) on the spectral characteristics of a liquid crystal mixture doped with multilayer nanotubes. The liquid crystal mixture was synthesized based on cholesteric liquid crystal BLO-61 and nematic 5CB (26%) with a wide range of mesophase existence temperatures, the concentration of nanotubes was up to 0.7%. It was established that the introduction of nanotubes into the mixture leads to a significant increase in the sensitivity of the mixture to inorganic substances due to increased absorption. An analysis of the change in the spectral properties of the mixture at different concentrations of nitrogen dioxide in the sensor volume was performed and the coefficient of spectral sensitivity was determined. The obtained results indicate the possible use of this mixture as a sensitive sensor element for the detection of nitrogen compounds in the future.

Keywords: optics, liquid crystal, nitrogen dioxide, LC sensors.