

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

КАЧУРАК ЮРІЙ МИХАЙЛОВИЧ

УДК 621.382.592

ДИСЕРТАЦІЯ

**РОЗРОБКА РІДКОКРИСТАЛІЧНИХ ЧУТЛИВИХ ЕЛЕМЕНТІВ ОПТИЧНИХ
СЕНСОРІВ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ ПАРІВ АЦЕТОНУ ТА
СПИРТІВ**

171 «Електроніка»
(шифр і назва спеціальності)

17 «Електроніка та телекомунікації»
(галузь знань)

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ /Ю.М. Качурак/

Науковий керівник:

Микитюк Зіновій Матвійович,

доктор фізико-математичних наук, професор

Львів – 2024

АНОТАЦІЯ

Качурак Ю.М. «Розробка рідкокристалічних чутливих елементів оптичних сенсорів для визначення концентрації парів ацетону та спиртів» – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 171 «Електроніка» – Національний університет «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України, Львів, 2024.

Дисертаційна робота присвячено розробці рідкокристалічних чутливих елементів оптичних сенсорів на основі, нематика E7 та холестерика CB15, для виявлення ацетону і спиртів, дослідженню холестерико-нематичних рідкокристалічних сумішей на предмет взаємодії з парами шкідливих органічних речовин, та проявів блакитної фази під час такої взаємодії.

Перший розділ роботи присвячено дослідженню останніх тенденцій у галузі розробки оптичних сенсорів де активним середовищем виступають рідкі кристали. Також розглянуто дослідження по тематиці блакитної фази (BP) рідких кристалів, методів її стабілізації та використання цього явища в оптичних сенсорах. Розглянуто сучасні підходи до розробки рідкокристалічних оптичних сенсорів з застосуванням ефекту блакитної фази.

В другому розділі роботи досліджено синтезовані рідкокристалічні сполуки, на основі нематичного рідкого кристалу E7 та холестеричної домішки CB15. Ці суміші демонструють взаємодію з парами ацетону та спиртів, та внаслідок такої взаємодії зміну власних характеристик. Основними критеріями вибору виступають температурні та спектральні характеристики сумішей. Нематик E7 представляє собою суміш чотирьох схожих за структурою ціанобіфенілів(терфенілів). Його складові 4-cyano-4'-n-pentyl-biphenyl (5CB), 4-cyano-4'-n-heptylbiphenyl (7CB), 4-cyano-4'-n-octyloxy-biphenyl (8OCB), and 4-cyano-4''-n-pentyl-p-terphenyl (5CT). В даній нематичній суміші специфічна взаємодія між її компонентами відсутня, тому розглядаємо її як практично однорідну нематичну матрицю. Крім того E7 характеризується високим променезаломленням (Δn) = 0,2 (для видимої області

спектру) та має широкий інтервал нематичної фази, - 48°C. Послідовність фазових переходів для нематика E7, – Cr(кристал) – 20°C N (нематик) 70°C Iso (ізотропна рідина). Послідовність фаз для оптичноактивної холестеричної домішки CB15 - Cr(кристал) - 4°C N*(хіральний нематик) 54°C - Iso (ізотропна рідина). Для обох складових розроблених сумішей характерні власні максимуми поглинання в ультрафіолетовому діапазоні. Загалом синтезовано чотири суміші з різними ваговими концентраціями складових. Зокрема 56% E7 + 44% CB15, 62% E7 + 38% CB15, 80% E7 + 20% CB15, 50% E7 + 50% CB15. Серед синтезованих сумішей усім вимогам для використання в якості чутливого елемента оптичного сенсора найкраще відповідаються дві суміші, а саме 62% E7 + 38% CB15 та 56% E7 + 44%. Температури початку перехідного процесу для сумішей 62% E7 + 38% CB15 – 27 °C, та 56% E7 + 44% - 24 °C. Спектральні характеристики сумішей характеризуються максимумами поглинання в видимій області спектру. Максимуми поглинання для суміші 56% E7 + 44% CB15 – 510-540 нм, для 62% E7 + 38% CB15 – 590-640 нм, а для суміші 50% E7 + 50% CB15 – 430-480 нм. Зазначено можливості для подальшої модифікації суміші, для покращення їх параметрів та можливості виявлення інших речовин.

Третій розділ роботи присвячено дослідженню взаємодії розроблених рідкокристалічних чутливих елементів з ацетоном ((CH₃)₂CO) та спиртами (CH₃OH, C₂H₅OH, CH₃CH(OH)CH₃). Взаємодія з ацетоном досліджена при трьох концентраціях, 60, 120 та 240 ppm. Для суміші з концентрацією холестеричної домішки CB15 в 38% при взаємодії з ацетоном час переходу в ізотропний стан склав 230 секунд, при цьому отримуємо фазовий перехід блакитної фази через 130 секунд від початку вимірювань. Тривалість існування блакитної фази в даному випадку склала 16,4 секунд. Швидкість фазового переходу при взаємодії з 120 ppm ацетону збільшується на 25%, а при 240 ppm на 60% відносно першого вимірювання. Існування блакитної фази під час фазового переходу зменшується лінійно, відповідно до збільшення концентрації ацетону. Спирти проявляють слабшу взаємодію з чутливим елементом, тривалості фазових переходів збільшуються на 200-300% при аналогічних концентраціях речовини в об'ємі сенсора. Досліджено основний механізм впливу ацетону та спиртів на рідкокристалічну комірку, який полягає в

зменшенні порогової температури початку переходу в ізотропний стан. Так, при введенні спиртів в об'єм сенсора, температури фазових переходів знижуються на 2.5°C.

У четвертому розділі досліджено та запропоновано варіант коценції оптичного сенсора на основі розробленого рідкокристалічного чутливого елементу. Досліджено варіант спектрального перетворювача для використання в парі з рідкокристалічним чутливим елементом. На основі фотоприймального модуля TCS34903 запропоновано варіант реалізації оптичного сенсора ацетону та спиртів. Основними піками чутливості для приймального фотодіодного масиву є діапазони: для червоного (R) – 620-630 нм, для зеленого (G) – 530-540 нм, для синього (B) – 450-475 нм. Перевагою наведеної системи є можливість простого розширення функціоналу шляхом удосконалення або повної заміни чутливого елементу, та подальше застосування для виявлення інших газів, окрім ацетону та спиртів.

Ключові слова: нематичний рідкий кристал, холестеричний рідкий кристал, рідкий кристал, хіральна домішка, оптичний сенсор, сенсор, чутливий елемент, температурна залежність, блакитна фаза, фазовий перехід, ацетон, етанол, метанол, спектр поглинання

Список публікацій здобувача:

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Барило, Г., Микитюк, З., Кремер, І., Качурак, Ю., & Барило, Н. ДОСЛІДЖЕННЯ ТРИВАЛОСТІ ПЕРЕХІДНИХ ПРОЦЕСІВ ПІД ЧАС ВЗАЄМОДІЇ СУМІШІ РІДКИХ КРИСТАЛІВ З ВИПАРАМИ ЛЕТКИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК. Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського, Електроніка, Випуск 1 / 2022 (132), с.212-217 <https://doi.org/10.32782/1995-0519.2022.1.28>
2. Н. Barylo, М. Ivakh, І. Kremer, Т. Prystay, Н. Kuchmiy and Y. Kachurak, "Optical Sensor Based on Data Fusion Concept," 2021 IEEE XVIIth International Conference on the Perspective Technologies and Methods in MEMS Design (MEMSTECH), Polyana

(Zakarpattia), Ukraine, 2021, pp. 130-133,
<https://doi.org/10.1109/memstech53091.2021.9467980>

3. Mykytiuk, Z., Barylo, H., Kremer, I., Ivakh, M., Kachurak, Y., & Kogut, I. (2022). 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), 473-477. <https://doi.org/10.15330/pcss.22.1.473-477>
4. Mykytyuk, Z., Barylo, H., Kremer, I., Kachurak, Y., Samoilo, O., & Kogut, I. (2023). Nonlinear features of the transition of a liquid crystalline mixture into an isotropic state under the action of alcohol vapors. *Physics and Chemistry of Solid State*, 24(1), 64-69. <https://doi.org/10.15330/pcss.24.1.64-69>
5. Z. M. Mykytyuk, H. I. Barylo, I. P. Kremer, Y. M. Kachurak & O. Y. Shymchyshyn (2024) Sensitive liquid crystal composites for optical sensors, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 768:2, 1-8, <https://doi.org/10.1080/15421406.2023.2235865>
6. Barylo, H., Holyaka, R., Kremer, I., Marusenkova, T., Kachurak, Y., & Adamiak, O. (2022, September). Models and Development of a Spectral Express Analyzer for MEMS Optical Systems. In 2022 IEEE XVIII International Conference on the Perspective Technologies and Methods in MEMS Design (MEMSTECH) (pp. 53-56). IEEE. <https://doi.org/10.1109/MEMSTECH55132.2022.10002923>
7. I.A.Gvozdosky, Y.M.Kachurak, P.V.Vashchenko, I.A.Kravchenko, Z.M.Mykytyuk, Liquid crystal sensors for detection of volatile organic compounds: comparative effects of vapor absorption and temperature on the phase state of the sensor material, *Funct. Mater.* 2023; 30 (2): 303-308. <https://doi.org/10.15407/fm30.02.303>
8. Z.M. Mykytyuk; Y.M. Kachurak; M.V. Vistak; I.T. Kogut; R.L. Politanskyi; O.Y. Shymchyshyn; I.S. Diskovskyi; P.V. Vashchenko. Induced blue phase of cholesteric-nematic mixtures under the action of acetone vapors. *Physics and Chemistry of Solid State*, V. 25, No. 1 (2024) pp. 109-113 <https://doi.org/10.15330/pcss.25.1.109-113>
9. Politanskyi, R. L., Vistak, M. V., Mykytyuk, Z. M., Katerynychuk, I. S., Kachurak, Y. M., Shymchyshyn, O. Y., & Diskovskyi, I. S. (2024, January). An infrared optical sensor concept for determining the concentration of CO₂ in the BLIP regime. In Sixteenth

International Conference on Correlation Optics (Vol. 12938, pp. 30-34). SPIE.
<https://doi.org/10.1117/12.3009024>

Публікації у матеріалах наукових конференцій:

1. H. Barylo, M. Ivakh, I. Kremer, T. Prystay, H. Kuchmiy and Y. Kachurak, "Optical Sensor Based on Data Fusion Concept", IEEE XVIIth International Conference on the PERSPECTIVE TECHNOLOGIES AND METHODS IN MEMS DESIGN, 12-16 May 2021, Polyana (Zakarpattya), Ukraine.
2. Barylo, H., Holyaka, R., Kremer, I., Marusenkova, T., Kachurak, Y., & Adamiak, O. (2022, September). Models and Development of a Spectral Express Analyzer for MEMS Optical Systems. IEEE XVIIIth International Conference on the PERSPECTIVE TECHNOLOGIES AND METHODS IN MEMS DESIGN, 7-11 Sept. 2022, Ukraine.
3. Z. M. Mykytyuk, H. I. Barylo, I. P. Kremer, Y. M. Kachurak & O. Y. Shymchyshyn (2024) Sensitive liquid crystal composites for optical sensors. 10th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2022, Lviv;
4. Mykytyuk Z.M., Shymchyshyn O.Y., Kychmii H.L, Kachurak Y.M., Vistak M.V. Organic nanostructures for the creation of sensitive elements of explosive substances. 11th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" 2023, Bukovel;
5. Z.M. Mykytyuk; Y.M. Kachurak; M.V. Vistak; I.T. Kogut; R.L. Politanskyi; O.Y. Shymchyshyn; I.S. Diskovskyi; P.V. Vashchenko. Induced blue phase of cholesteric-nematic mixtures under the action of acetone vapors. XIX International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XIX);

ABSTRACT

Kachurak Y.M. "Development of liquid crystal sensitive elements of optical sensors for determining the concentration of acetone vapors and alcohols" - Qualifying scientific work with manuscript rights.

Thesis for a scientific degree of the doctor of philosophy on a specialty 171 "Electronics" - Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2024.

The thesis is devoted to the development of liquid crystal sensitive elements of optical sensors based on nematic LC E7 and cholesteric LC CB15 as a detector of acetone and alcohols, to the study of cholesteric-nematic liquid crystal mixtures for interaction with vapors of harmful organic substances, and manifestations of the blue phase during such interaction.

The first chapter is devoted to the study of the latest trends in the field of optical sensors development where liquid crystals are the active medium. Research on the topic of the blue phase (BP) of liquid crystals, methods of its stabilization, and the use of this phenomenon in optical sensors is also considered. Modern approaches to the development of liquid crystal optical sensors using the blue phase effect are considered.

In the second chapter of the work, synthesized liquid crystal compounds based on nematic liquid crystal E7 and cholesteric impurity CB15 were investigated. These mixtures demonstrate interaction with vapors of acetone and alcohols, and as a result of such interaction, a change in their own characteristics. The main selection criteria are the temperature and spectral characteristics of the mixtures. Nematic E7 is a mixture of four structurally similar cyanobiphenyls (terphenyls). Its components are 4-cyano-4'-n-pentyl-biphenyl (5CB), 4-cyano-4'-n-heptylbiphenyl (7CB), 4-cyano-4'-n-octyloxy-biphenyl (8OCB), and 4-cyano-4''-n-pentyl-p-terphenyl (5CT). In this nematic mixture, there is no specific interaction between its components, so we consider it as an almost homogeneous nematic matrix. In addition, E7 is characterized by high refraction (Δn) = 0.2 (for the visible region of the spectrum) and has a wide interval of the nematic phase, - 48°C. The sequence of phase transitions for nematic E7, – Cr (crystal) – 20°C N (nematic) 70°C Iso (isotropic liquid). Phase sequence for the optically active cholesteric impurity CB15 - Cr (crystal) -

4°C N* (chiral nematic) 54°C - Iso (isotropic liquid). Both components of the developed mixtures are characterized by their own absorption maximum in the ultraviolet range. In total, four mixtures with different weight concentrations of components were synthesized. Specifically, 56% E7 + 44% CB15, 62% E7 + 38% CB15, 80% E7 + 20% CB15, 50% E7 + 50% CB15. Among the synthesized mixtures, two mixtures, namely 62% E7 + 38% CB15 and 56% E7 + 44%, best meet all requirements for use as a sensitive element of an optical sensor. The temperatures of the beginning of the transition process for mixtures of 62% E7 + 38% CB15 are 27 °C, and 56% E7 + 44% - 24 °C. Spectral characteristics of mixtures are characterized by absorption maxima in the visible region of the spectrum. Absorption maxima for the mixture 56% E7 + 44% CB15 – 510-540 nm, for 62% E7 + 38% CB15 – 590-640 nm, and for the mixture 50% E7 + 50% CB15 – 430-480 nm. Possibilities for further modification of the mixture, for improving their parameters and the possibility of detecting other substances are indicated.

The third chapter is devoted to the study of the interaction of developed liquid crystal sensitive elements with acetone ((CH₃)₂CO) and alcohols (CH₃OH, C₂H₅OH, CH₃CH(OH)CH₃). The interaction with acetone was studied at three concentrations, 60, 120, and 240 ppm. For a mixture with a concentration of the cholesteric impurity CB15 of 38% when interacting with acetone, the transition time to the isotropic state was 230 seconds, while we get a phase transition of the blue phase after 130 seconds from the beginning of the measurements. The duration of the existence of the blue phase in this case was 16.4 seconds. The rate of phase transition when interacting with 120 ppm acetone increases by 25%, and at 240 ppm by 60% relative to the first measurement. The existence of the blue phase during the phase transition decreases linearly, corresponding to an increase in the concentration of acetone. Alcohols show a weaker interaction with the sensitive element, the duration of phase transitions increases by 200-300% at similar concentrations of the substance in the sensor volume. The main mechanism of the effect of acetone and alcohols on the liquid crystal cell was investigated, which consists in reducing the threshold temperature of the transition to the isotropic state. Thus, when alcohols are introduced into the volume of the sensor, the temperatures of the phase transitions decrease by 2.5°C.

In the fourth chapter, a version of the concept of an optical sensor based on the developed liquid crystal sensitive element is investigated and proposed. A variant of the spectral converter for use in a pair with a liquid crystal sensitive element was investigated. Based on the photo-receiving module TCS34903, a version of the optical sensor of acetone and alcohols is proposed. The main sensitivity peaks for the receiving photodiode array are in the following ranges: for red (R) – 620-630 nm, for green (G) – 530-540 nm, for blue (B) – 450-475 nm. The advantage of the given system is the possibility of simple expansion of the functionality by improving or completely replacing the sensitive element, and further application for the detection of other gases, except for acetone and alcohols.

Key words: nematic liquid crystal, cholesteric liquid crystal, liquid crystal, chiral dopant, optical sensor, sensor, sensitive element, temperature dependence, blue phase, phase transition, acetone, ethanol, methanol, absorption spectrum

The list of author's publication:

Papers where basic scientific results of thesis were published:

1. Барило, Г., Микитюк, З., Кремер, І., Качурак, Ю., & Барило, Н. ДОСЛІДЖЕННЯ ТРИВАЛОСТІ ПЕРЕХІДНИХ ПРОЦЕСІВ ПІД ЧАС ВЗАЄМОДІЇ СУМІШІ РІДКИХ КРИСТАЛІВ З ВИПАРАМИ ЛЕТКИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК. Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського, Електроніка, Випуск 1 / 2022 (132), с.212-217 <https://doi.org/10.32782/1995-0519.2022.1.28>
2. H. Barylo, M. Ivakh, I. Kremer, T. Prystay, H. Kuchmiy and Y. Kachurak, "Optical Sensor Based on Data Fusion Concept," 2021 IEEE XVIIth International Conference on the Perspective Technologies and Methods in MEMS Design (MEMSTECH), Polyana (Zakarpattya), Ukraine, 2021, pp. 130-133, <https://doi.org/10.1109/memstech53091.2021.9467980>
3. Mykytiuk, Z., Barylo, H., Kremer, I., Ivakh, M., Kachurak, Y., & Kogut, I. (2022). 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), 473-477. <https://doi.org/10.15330/pcss.22.1.473-477>

4. Mykytyuk, Z., Barylo, H., Kremer, I., Kachurak, Y., Samoilov, O., & Kogut, I. (2023). Nonlinear features of the transition of a liquid crystalline mixture into an isotropic state under the action of alcohol vapors. *Physics and Chemistry of Solid State*, 24(1), 64-69. <https://doi.org/10.15330/pcss.24.1.64-69>
5. Z. M. Mykytyuk, H. I. Barylo, I. P. Kremer, Y. M. Kachurak & O. Y. Shymchyshyn (2024) Sensitive liquid crystal composites for optical sensors, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 768:2, 1-8, <https://doi.org/10.1080/15421406.2023.2235865>
6. Barylo, H., Holyaka, R., Kremer, I., Marusenkova, T., Kachurak, Y., & Adamiak, O. (2022, September). Models and Development of a Spectral Express Analyzer for MEMS Optical Systems. In 2022 IEEE XVIII International Conference on the Perspective Technologies and Methods in MEMS Design (MEMSTECH) (pp. 53-56). IEEE. <https://doi.org/10.1109/MEMSTECH55132.2022.10002923>
7. I.A.Gvozдовskyy, Y.M.Kachurak, P.V.Vashchenko, I.A.Kravchenko, Z.M.Mykytyuk, Liquid crystal sensors for detection of volatile organic compounds: comparative effects of vapor absorption and temperature on the phase state of the sensor material, *Funct. Mater.* 2023; 30 (2): 303-308. <https://doi.org/10.15407/fm30.02.303>
8. Z.M. Mykytyuk; Y.M. Kachurak; M.V. Vistak; I.T. Kogut; R.L. Politanskyi; O.Y. Shymchyshyn; I.S. Diskovskyy; P.V. Vashchenko. Induced blue phase of cholesteric-nematic mixtures under the action of acetone vapors. *Physics and Chemistry of Solid State*, V. 25, No. 1 (2024) pp. 109-113 <https://doi.org/10.15330/pcss.25.1.109-113>
9. Politanskyi, R. L., Vistak, M. V., Mykytyuk, Z. M., Katerynychuk, I. S., Kachurak, Y. M., Shymchyshyn, O. Y., & Diskovskyy, I. S. (2024, January). An infrared optical sensor concept for determining the concentration of CO₂ in the BLIP regime. In Sixteenth International Conference on Correlation Optics (Vol. 12938, pp. 30-34). SPIE. <https://doi.org/10.1117/12.3009024>

Proceedings that certify an approvement of thesis materials:

6. H. Barylo, M. Ivakh, I. Kremer, T. Prystay, H. Kuchmiy and Y. Kachurak, "Optical Sensor Based on Data Fusion Concept", IEEE XVIIth International Conference on the

PERSPECTIVE TECHNOLOGIES AND METHODS IN MEMS DESIGN, 12-16 May 2021, Polyana (Zakarpattya), Ukraine.

7. Barylo, H., Holyaka, R., Kremer, I., Marusenkova, T., Kachurak, Y., & Adamiak, O. (2022, September). Models and Development of a Spectral Express Analyzer for MEMS Optical Systems. IEEE XVIIIth International Conference on the PERSPECTIVE TECHNOLOGIES AND METHODS IN MEMS DESIGN, 7-11 Sept. 2022, Ukraine.

8. Z. M. Mykytyuk, H. I. Barylo, I. P. Kremer, Y. M. Kachurak & O. Y. Shymchyshyn (2024) Sensitive liquid crystal composites for optical sensors. 10th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2022, Lviv;

9. Mykytyuk Z.M., Shymchyshyn O.Y., Kychmii H.L, Kachurak Y.M., Vistak M.V. Organic nanostructures for the creation of sensitive elements of explosive substances. 11th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" 2023, Bukovel;

10. Z.M. Mykytyuk; Y.M. Kachurak; M.V. Vistak; I.T. Kogut; R.L. Politanskyi; O.Y. Shymchyshyn; I.S. Diskovskyi; P.V. Vashchenko. Induced blue phase of cholesteric-nematic mixtures under the action of acetone vapors. XIX International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XIX);

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	14
ВСТУП	15
РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ СУЧАСНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ РІДКОКРИСТАЛІЧНИХ ОПТИЧНИХ СЕНСОРІВ ГАЗІВ НА ОСНОВІ БЛАКИТНОЇ ФАЗИ.....	23
1.1 Шкідливі органічні речовини та особливості їх виявлення та моніторингу в індустрії та медицині.....	23
1.2 Аналіз основних принципів роботи сучасних оптичних сенсорів газів	29
1.3 Застосування блакитної фази рідких кристалів в оптичних сенсорах газів	33
1.4 Оптична структура блакитних фаз рідких кристалів	39
1.5 Температурна стабілізація блакитних фаз рідких кристалів.....	41
Висновки до першого розділу	45
РОЗДІЛ 2. СИНТЕЗ ОПТИМАЛЬНИХ ХОЛЕСТЕРИКО-НЕМАТИЧНИХ СУМІШЕЙ ДЛЯ ЗАСТОСУВАННЯ В ЯКОСТІ ЧУТЛИВИХ ЕЛЕМЕНТІВ ОПТИЧНИХ СЕНСОРІВ ГАЗІВ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ	47
2.1 Вибір об'єктів дослідження на основі оптимальності параметрів складових рідкокристалічної суміші для застосування в оптичних сенсорах газів	47
2.2 Синтез рідкокристалічних нематико-холестеричних сумішей для використання в якості чутливого елемента оптичного сенсора газів	51
2.3 Дослідження температурних діапазонів отриманих рідкокристалічних сумішей	53
Висновки до другого розділу	56
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПАРІВ СПИРТІВ І АЦЕТОНУ НА СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ РІДКОКРИСТАЛІЧНИХ СУМІШЕЙ ТА ПЕРЕХІД У БЛАКИТНУ ФАЗУ.....	58
3.1 Дослідження механізмів впливу досліджуваних речовин на спектральні характеристики рідкокристалічних сумішей	58
3.2 Вплив парів ацетону (CH ₃) ₂ CO на спектральні характеристики рідкокристалічних сумішей E7 та CB15.....	61
3.3 Вплив парів метилового (CH ₃ OH), етилового (C ₂ H ₅ OH), та ізопропілового (CH ₃ CH(OH)CH ₃) спиртів на спектральні характеристики рідкокристалічних сумішей E7 та CB15.....	67
3.4 Дослідження процесу відновлення рідкокристалічного чутливого елемента на основі суміші E7 та CB15 після взаємодії з ацетоном та спиртами	74

3.5 Індукована блакитна фаза холестерико-нематичних сумішей E7 та CB15 під дією парів ацетону та спиртів.....	76
3.5 Порівняльний аналіз впливу поглинання парів спиртів та ацетону на граничну температуру фазового переходу рідкокристалічної суміші E7 та CB15	79
Висновки до третього розділу	86
РОЗДІЛ 4. РОЗРОБКА ВИСОКОЧУТЛИВИХ ЕЛЕКТРООПТИЧНИХ СИСТЕМ ДЛЯ ВИЯВЛЕННЯ ПАРІВ АЦЕТОНУ ТА СПИРТІВ НА ОСНОВІ РІДКОКРИСТАЛІЧНОГО ЧУТЛИВОГО ЕЛЕМЕНТУ	88
4.1 Розробка високочутливої портативної оптичної сенсорної системи для виявлення органічних речовин на основі досліджених рідкокристалічних сумішей	88
4.2 Дослідження моделі та оптимізація трикомпонентного RGB спектрального перетворювача для застосування в якості складового компонента рідкокристалічного оптичного сенсора	91
4.2 Реалізація концепції мікропроцесорного оптичного сенсора на основі дослідженого рідкокристалічного чутливого елемента	98
Висновки до четвертого розділу.....	102
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	104
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	106

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ВРЛС – блакитна фаза рідких кристалів

ВР – блакитна фаза

РК – рідкі кристали

Iso - ізотропна рідина

N – нематик

Cr – кристал

НХС (ХНС) – нематико-холестерична (холестерико-нематична) суміш

ІЧ - інфрачервона область

УФ - ультрафіолетова область

ЦАП - цифро-аналоговий перетворювач

АЦП - аналогово-цифровий перетворювач

ШІМ - Широтно-імпульсна модуляція

ВСТУП

Актуальність теми дослідження. В сучасних реаліях складних виробничих процесів індустрії, різноманіття шкідливих речовин у медицині, хімічних технологіях, харчовому виробництві постає проблема виявлення та моніторингу кількості широкого спектру шкідливих органічних речовин. Це легко може наразити на небезпеку персонал, що працює в цих галузях. Крім того характерною проблемою є також моніторинг складу видиху людини, для медичних досліджень, та виявлення окремих органічних газів, що можуть бути біомаркерами хвороб та патологічних станів. Вирішенням цієї проблеми може стати впровадження портативних сенсорів або детекторів газів, або цілої мережі таких сенсорів. Основними їх особливостями повинні стати простота використання, висока чутливість та швидкодія. Саме складниками таких сенсорів, для виявлення певних класів речовин, можуть стати рідкокристалічні чутливі елементи для виявлення газів, на основі зміни тривалостей фазових переходів та проявів ефекту блакитної фази рідкокристалічних сумішей.

Проведення аналізу складових газової суміші видиху людини є перспективною технологією для використання у галузі медичної діагностики. В газах видиху людини можуть виявлятися багато шкідливих органічних речовин, що корелюють з деякими патологічними станами людини, та за рахунок цього слугують біомаркерами хвороб. Для виявлення таких речовин у видиху людини можна використовувати компактні та прості у застосуванні системи, що вигідно доповнять наявні методи діагностики, та дозволять проводити додаткові тести на виявлення патологічних станів в реальному часі. Основою таких приладів, на сьогодні, можуть слугувати технології електрохімічних або оптичних сенсорів або, наприклад, використання мас-спектрометрії.

На сьогодні рідкокристалічні суміші широко досліджують на предмет використання їх в якості активного середовища оптичних сенсорів. Зокрема через оптичні ефекти фазових переходів, що можуть відбуватися під впливом зовнішніх речовин. Хоча найбільш широким полем застосування рідких

кристалів досі залишається їх використання в приладах відображення інформації, моніторах, дисплеях та ін. Перспективність використання рідких кристалів та їх сумішей в якості чутливих елементів сенсорів ґрунтується на їх чутливості до змін молекулярних впорядкованостей під дією газів, та завдяки високій оптичній анізотропії.

Різні класи рідких кристалів та, зокрема, їх суміші на сьогодні є багатообіцяючими матеріалами для виявлення органічних речовин. А за умови використання домішок, у вигляді наночастинок речовин або карбонових нанотрубок, можуть виявляти і певні класи неорганічних речовин.

Використання рідкокристалічних холестерико-нематичних сумішей для виявлення газів, базується на їх оптичних властивостях, та зокрема фазових переходах таких сумішей. Відомо, що такі суміші мають температуру переходу в ізотропний стан, а також, що залежно від відсоткового співвідношення складників суміші, а також рівня або швидкості збільшення температури, швидкість фазового переходу змінюється. Аналогічно рідкокристалічні суміші поведуть себе і під дією газів. Основним принципом побудови такого сенсора є досліджена залежність швидкості фазового переходу від концентрації газу, в об'ємі сенсора.

Прояв додаткового фазового переходу блакитної фази під час переходу рідкокристалічних сумішей в ізотропний стан може стати ще одним маркером для визначення концентрації газів. Блакитні фази, що проявляються при переході з холестеричної в ізотропну фазу, являють собою проміжні переходи, з неповними структурними змінами. В основному блакитні фази проявляють в вузьких температурних діапазонах, від долей градуса до декількох градусів, в деяких холестерико-нематичних сумішах. Основне застосування сумішей з блакитними фазами, як в більшості рідкокристалічних сумішей, - в технологіях відображення інформації. Так, довгий час дослідники намагалися розширити температурні діапазони блакитних фаз, для повноцінного використання в

дисплеях. На сьогодні існують лише декілька інноваційних досліджень, які описують прояви блакитних фаз під дією органічних речовин.

Окрім рідкокристалічної суміші, та її властивостей, що є ядром описаних оптичних сенсорів газів, їх складовими частинами також є інші оптоелектронні компоненти. Зокрема до них відносять, - джерела випромінювання (видимого світла або ІЧ діапазону), фотоприймачі, та системи обробки інформації. В таких сенсорах, зміна параметрів оптично-активного середовища (рідкокристалічної суміші) спричиняє зміну електричних параметрів фотоприймача, які далі обробляються за допомогою комп'ютерної системи.

Створення таких сенсорів та детекторів на основі ефекту прояву блакитної фази є актуальною темою дослідження, що дасть змогу вирішити широку проблему з виявлення та моніторингу кількості деяких класів органічних шкідливих речовин на виробництвах, в медицині та в інших галузях людської діяльності.

Зв'язок роботи з науковими роботами, планами і темами. Дисертацію виконано на основі наукової програми кафедри «Електронної інженерії» Національного університету «Львівська політехніка», робота відповідає науковому напрямку кафедри. А також на держбюджетної науково-дослідної роботи «Створення сенсорної системи для визначення патологічних змін в організмі людини» (номер держреєстрації 0121U109504).

Мета і задачі досліджень. Основною метою роботи є створення та дослідження основних параметрів, переваг та недоліків чутливих елементів шкідливих органічних газів на основі рідкокристалічних холестерико-нематичних сумішей з виникненням блакитної фази. Зокрема як самого оптично-активного середовища (рідкокристалічних сумішей), так і систем обробки інформації, та інших елементів системи сенсора.

Для досягнення поставленої мети варто вирішити наступні задачі:

- Провести аналіз існуючих, та новітніх розробок в галузі рідкокристалічних оптичних сенсорів, що базуються на зміні оптичних параметрів, та, зокрема, на основі блакитної фази. Визначити їх переваги та недоліки.
- Розробити нові активні середовища, що б відповідали необхідними параметрам для використання в оптичних сенсорах газів.
- Вивчити вплив органічних газів (ацетону та спиртів) на оптичні характеристики холестерико-нематичних сумішей, в особливості на їх спектральні характеристики та фазові переходів. А також залежності зміни параметрів прояву блакитної фази від використовуваної речовини.
- Визначити оптимальний склад рідкокристалічної суміші, для забезпечення стабільного функціонування сенсора на її основі. А саме склад, що забезпечує високу чутливість до детектованих речовин, та стабільну роботу в широких температурних проміжках.
- Сформувати комплексне схемотехнічне рішення для системи обробки даних можливого сенсора. Спектрального перетворювача, системи обробки та відображення інформації.
- На основі оптимального чутливого елемента розробити концепцію побудови оптичного сенсора для виявлення шкідливих газів.

Об'єктом дослідження є фізичні, зокрема оптичні, явища в рідкокристалічних сумішах, фазові переходи, прояви блакитних фаз, та їх застосування в якості активного середовища оптичних сенсорів.

Предметом дослідження є нематичні та холестеричні рідкі кристали, їх суміші, що можуть проявляти блакитну фазу під індукуючою дією шкідливих органічних летких речовин, джерела та приймачі оптичного випромінювання, а також мікропроцесорні сенсорні системи обробки інформації.

В якості **методів дослідження** використовувались в основному оптичні методи, такі як спектрофотометрія, термогравіметричний аналіз, вимірювання інтенсивностей пропускання та поглинання, аналіз отриманих графічних результатів та математичне моделювання деяких параметрів рідкокристалічних сумішей.

Практичне значення отриманих результатів:

- Синтезовано рідкокристалічні холестерико-нематичні суміші на основі нематика E7 та CB15, досліджено їх основні параметри. Та встановлено взаємодію зі спиртами та ацетоном.
- Визначено та досліджено вплив парів органічних шкідливих речовин (ацетон, спирти) на рідкокристалічні холестерико-нематичні суміші з різними ваговими концентраціями холестеричної домішки CB15. Виявлення особливостей фазових переходів під час таких досліджень дозволяє створювати на його основі чутливі елементи для газових сенсорів.
- Розроблено методику використання вимірювання інтенсивностей пропускання та поглинання рідкокристалічної суміші в трьох спектральних складових, для виявлення фазових переходів їх властивостей та особливостей. Що являє собою основну ідею роботи запропонованого сенсора газів.
- Використана система обробки інформації на основі мікроконтролера ATmega може використовуватися і з іншими чутливими елементами, що працюють за рахунок зміни інтенсивності пропускання або поглинання випромінювання. Також система може бути масштабована під масиви сенсорів або використовуватись як підсистема, в парі з іншими типами сенсорів або інших приладів.

Наукова новизна. Результатом виконання роботи стали наступні наукові результати:

- Встановлено взаємодію парів ацетону (C_3H_6O) з рідкокристалічними сумішами на основі нематика E7 (чотирикомпонентна суміш на основі терпенілів, 51% 5CB, 25% 7CB, 16% 8OCB, 8% 5CT) та оптико-активної

домішки холестерика СВ15 (4-(2-метилбутил)-4-ціанобіфеніл). Описано процес детального дослідження перехідних процесів, що відбуваються в чутливому елементі рідкокристалічного сенсору при взаємодії з парами ацетону, зміну спектральної характеристики та відмінності в швидкості фазового переходу для концентрацій ацетону в 60, 120, 240 ppm. При цьому тривалості фазових переходів складають 270 с для 60 ppm, 180 секунд для 120 ppm, та 150 секунд для 240 ppm.

- Досліджено взаємодію трьох представників ряду спиртів (метилового, етилового та ізопропілового спиртів) з рідкокристалічним чутливим елементом отримано результати, що корелюють з результатами вимірювань по взаємодії з ацетоном. Встановлено, що при цьому час переходу в порівнянні з ацетоном збільшується на 200-300%. Дія парів ацетону та спиртів на рідкокристалічну комірку призводить до зниження температури початку фазового переходу, для суміші E7 56% + СВ15 44% з 24 °С до 20,3 °С.
- Визначено оптимальні рідкокристалічні суміші для використання в якості чутливого елемента сенсорної системи, а саме суміші E7 62% + СВ15 38% та E7 56% + СВ15 44%. Проведено порівняння за основними параметрами та характеристиками рідкокристалічних холестерико-нематичних сумішей E7 та СВ15 з різними ваговими концентраціями. Вони відповідають необхідному діапазону температурної стабільності, з початком фазового переходу при 27°C та 24°C відповідно, та проявляють чутливість до аналізованих речовин. Піки оптичного поглинання обраних сумішей знаходяться у видимому діапазоні, для E7 62% + СВ15 38% - 590-640 нм, а для E7 56% + СВ15 44% - 500-540 нм.
- Вперше виявлено прояв блакитної фази для суміші нематика E7 та оптико-активної домішки холестерика СВ15 під дією парів шкідливих органічних речовин, зокрема ацетону та спиртів. Досліджено її прояви під час взаємодії з шкідливими органічними речовинами.

Особистий внесок здобувача

Основні результати роботи та положення, які відображають наукову новизну, одержано за безпосередньої участі автора, або автором самостійно. Автором особисто проведено експериментальні дослідження по порівнянню властивостей рідкокристалічних холестерико-нематичних сумішей з різними ваговими концентраціями E7 та CB15 [1, 2]. Проведено дослідження по взаємодії рідкокристалічних сумішей з ацетоном та спиртами, та надано пояснення залежностей фазових переходів від концентрацій парів цих речовин [3,4]. Досліджено параметри та спекральні характеристики рідкокристалічних сумішей на основі E7 та оптично активної домішки CB15 [5]. Розроблено систему обробки даних для оптичного рідкокристалічного сенсора на основі трьохканального фотодіоду, мікроконтролера ATmega та технологій MEMS [6]. Досліджено порівняльні ефекти абсорбції пари летючих органічних речовин та температури на фазові стани сенсорного матеріалу, зокрема суміші рідких кристалів E7 та CB15[7]. Постановку задач та інтерпретацію отриманих даних проведено у співпраці з науковим керівником та співавторами наукових праць. Усі висновки та положення, що складають суть дисертації, сформульовані автором самостійно, на основі досліджень, що проводились в рамках науково-дослідної роботи кафедри «Електронної інженерії».

Апробація роботи. Основні результати роботи доповідались на наступних конференціях:

- IEEE XVIIth International Conference on the PERSPECTIVE TECHNOLOGIES AND METHODS IN MEMS DESIGN, 12-16 May 2021, Polyana (Zakarpattya), Ukraine;.
- 2022 IEEE 16th International Conference on Advanced Trends in Radioelectronics, Telecommunications and Computer Engineering (TCSET), 2022, pp. 606-609, doi: 10.1109/TCSET55632.2022.9766915.
- 10th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2022, Lviv;

- 11th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" 2023, Bukovel;
- XIX International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XIX);

Публікації.

Основні результати роботи опубліковано в 14 наукових працях, серед них 1 у науковому фаховому виданні, 8 у виданнях, що входять до міжнародних наукометричних баз даних, 5 матеріалах та тезах доповідей міжнародних та всеукраїнських конференцій.

Структура та об'єм дисертації.

Дисертація складається зі вступу, 4 розділів, висновків та списку використаної літератури. Загальний обсяг дисертації становить 118 сторінок, та містить 47 рисунків, 2 таблиці. Список використаних джерел складається зі 128 найменувань.

РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ СУЧАСНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ РІДКОКРИСТАЛІЧНИХ ОПТИЧНИХ СЕНСОРІВ ГАЗІВ НА ОСНОВІ БЛАКИТНОЇ ФАЗИ

1.1 Шкідливі органічні речовини та особливості їх виявлення та моніторингу в індустрії та медицині

Газові сенсори, є абсолютно необхідними приладами на багатьох сучасних виробництвах, складах, інших індустріальних об'єктах, а можуть стати суттєвим доповненням для наявних методів діагностики в медицині.[8-10]

Видих людини є сумішшю газів, що в нормі містить в своєму складі азот, вуглекислий газ, кисень і водяну пару. Крім того, у суміші газів видиху можуть бути виявлені і інші гази, які можуть вказувати на певні патології в організмі людини, а також деякі інші молекули, які можуть виступати в ролі біомаркерів. Наявність таких речовин у видиху, або збільшення їх концентрацій відносно норми може свідчити про наявність певних захворювань або шкідливих звичок. Ця концепція дозволяє використовувати системи виявлення речовин в суміші газів видиху, як додатковий діагностичний інструмент для виявлення деяких захворювань та патологічних станів. Класичним прикладом такої речовини біомаркера є ацетон. Так, при цукровому діабеті спостерігається суттєве збільшення концентрації ацетону у видиху. Інші дослідження вказують на зниження рівню ацетону при важких інсультах. Серед інших прикладів – збільшення рівню метиламіну при захворюваннях печінки або нирок, та підвищення рівню чадного газу в курців.

Можна стверджувати, що майже будь-яка речовина, що з'являється за межами норми у суміші газів видиху людини, пов'язана з перебігом того чи іншого захворювання або стану, є біомаркером. А за рахунок виявлення таких маркерів сучасними технічними засобами, вони можуть бути додатковими критеріями при постановці діагнозу.

Сьогоднішній рівень технічного прогресу дозволяє виявляти концентрації таких маркерів в діапазонах десятків частинок на мільйон (ppm – parts per million)

та десятків частинок на мільярд (ppb – parts per billion), що додатково сильно розширює номенклатуру доступних до виявлення біомаркерів.

Серед основних біомаркерів, які сьогодні можна виявити в суміші газів видиху людини присутні метан (CH_4), ацетон ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) сірководень (H_2S), аміак (NH_3), пентан (C_5H_{12}), чадний газ (CO), оксид азоту (NO), альдегіди, кетони, спирти, синильна кислота (HCN) [11, 12].

Різні хвороби та стани можуть продукувати різну зміну концентрації газів маркерів у видиху, а також мати в основі утворення таких маркерів різні фізико-хімічні процеси в організмі.

Серед переваг методу виявлення біомаркерів в суміші газів видиху є простота, неінвазивність та швидкість проведення тесту. До недоліків можна віднести складність інтерпретації результатів через багатofакторність можливих причин зміни концентрації біомаркеру, внаслідок чого такий метод може використовуватись на сьогодні лише як доміжний, в парі з іншими методами.

Біомаркери в складі суміші видиху виявляються при різних концентраціях. Також для кожного такого маркеру характерною може бути не лише присутність або відсутність такої речовини у складі газів видиху загалом, а і зміна концентрації.

В роботі [13] представлено комплекс оптичних та оптично-акустичних методів для виявлення речовин біомаркерів у видиху людини в інфрачервоному діапазоні. Крім цього наведено вичерпний перелік як найбільш поширених, так і деяких специфічних речовин, що проявляються при патологічних станах організму та основні причини їх синтезу. Структурно результати цього дослідження представлено в таблиці 1.1 [13].

В іншому дослідженні [26] наведено варіант використання оптичного газового сенсора на основі лазерних діодів, що дозволяє на основі вимірювання спектральних характеристик газової суміші визначати концентрації води, аміаку, діоксиду вуглецю, сірководню, метану та аміаку. Найбільшу чутливість прилад

проявляє для аміаку (30 ppb), а найнижчу для водяних парів (100 ppm). В даному дослідженні джерелами випромінювання були лазерні діоди, з частотами випромінювання близькими до піків поглинання конкретних газів, - метану, аміаку та діоксиду вуглецю.[26]

Таблиця 1.1

Основні біомаркери патологічних станів у видиху [13]

№	Захворювання	Причина появи біомаркера	Біомаркер хвороби	Присутність в суміші газів видиху при патології	Присутність в суміші газів видиху в нормі	Джерело
1	Діабет першого типу	Окиснення жирних кислот	Ацетон (CH ₃) ₂ CO	> 2.2 ppm	0,39 – 0.85 ppm	[14, 15]
2	Колоректальний рак	Збільшення кількості жовчних кислот, присутність колоній анаеробних бактерій	Метан (CH ₄)	8-50 ppm	3-8 ppm	[16]
3	Рак легень	Зменшення оксигенації	Інтерлейкін 6	9.3 – 9.9 пг/мл	3.3 – 3.7 пг/мл	[17]
4	Підвищений рівень холестеролу в крові	Проблеми метаболізму ліпідів	Ізопрен	-	3.5 – 10.5 нмоль/л	[18]
5	Інфаркт міокарду	Окислення жирів	Пентан (C ₅ H ₁₂)	-	0,3 – 0,8 нмоль/л	[19-21]
6	Куріння	-	Монооксид вуглецю (CO)	2 – 20 ppm	0.4 – 0.8 ppm	[22-23]
7	Ниркова недостатність, захворювання ротової порожнини	Окислення жирів	Аміак (NH ₃)	-	0.25 – 2.9 ppm	[24]
8	Склеродермія, фіброз	-	Етан (C ₂ H ₆)	-	0 – 12 ppb	[25]

В дослідженні [27] продемонстровано методику виявлення синильної кислоти, яка є продуктом життєдіяльності бактерії синегнійної палички та небезпечною отрутою для людини. За допомогою представленого методу можна

визначати наявність бактерій в дихальних шляхах. Джерелом випромінювання в дослідженні є підстроюваний інфрачервоний лазер, з можливістю зміни довжини хвилі від 1,3 до 2,5 мкм. Особливістю методики вимірювання є додаткова капсула з нітрогеном, що дозволяє попередньо видаляти з спектру лазерного випромінювання максимуми поглинання азоту. Індикатором наявності або зміни концентрації синильної кислоти є зміна спектральної характеристики випромінювання після проходження через зразок. Мінімальна чутливість в даному дослідженні склала 0,029 ppm.[27]

Робота [28] присвячена вивченню біомаркерів серцевих хвороб, що можуть проявлятися у суміші газів видиху людини. Серед них пентан, ацетон, чадний газ, ізопрен.

Пентан (C_5H_{12}) синтезується організмом при переробці жирних кислот та практично відсутній в атмосферному повітрі. Збільшення концентрації пентану у складі газової суміші видиху пов'язують з збільшенням інтенсивності окислювальних процесів організму. Стабільно підвищений рівень пентану може свідчити про пошкодження серцевого м'язу, інфаркт або ішемічну хворобу. За наявності в людини хронічних серцевих хвороб, рівень пентану може зростати вдвічі, з 20 до 40 ppb. [28]

Ацетон (C_3H_6O) біомаркер, складова кетонових (ацетонових) тіл, що в основному проявляється при діабеті або захворюваннях печінки. На сьогодні деякі дослідження пов'язують наявність його збільшених концентрацій у крові та видиху і з хронічними хворобами серця, зокрема серцевою недостатністю. [28]

Чадний газ (CO) з'являється в суміші газів видиху курців. З серцево-судинними хворобами пов'язується через збільшення ймовірності їх виникнення внаслідок куріння в 1.5 – 2 рази. [28]

Ізопрен (C_5H_8) є продуктом біологічного синтезу жирів, та в нормі, без додаткових фізичних навантажень організму, може сягати 100 ppb. Зі збільшенням фізичних навантажень збільшується і концентрація ізопрену, та навіть після завершення навантаження необхідно ще 2 години спокою, для

повернення його рівня в норму. Його кількість також корелює з явищем серцевого викиду, тобто кількістю крові що може перекачувати серце за хвилину, та загалом з роботою та навантаженням серця. [28]

Серед інших поширених біомаркерів варто звернути увагу на представників ряду спиртів. Зокрема у найпростішому випадку етанол у газах видиху людини може слугувати маркером алкогольного сп'яніння, проте крім цього існують і інші патологічні стани, що можуть характеризуватись наявністю спиртів у видиху. Говорячи про універсальність газових сенсорів, визначення концентрацій спиртів є актуальним і в інших галузях, окрім медицини та аналізу суміші газів видиху людини. Зокрема моніторинг рівнів концентрацій спиртів актуальний у харчовій та хімічних промисловостях.

Інші представники ряду спиртів, наприклад метанол, є навіть більш токсичними за етиловий спирт, та становить значно більшу загрозу для людей. Моніторинг рівня метанолу актуальний на виробництвах.

В роботі [29] наведено особливості методики проведення дихальних тестів. У статті наведено особливості та залежності зміни концентрацій детектованих речовин від швидкості видиху, його глибини та інших параметрів. Відмічається також вплив на концентрацію затримки дихання, та методики вдиху. Усі приведені умови впливають на кінцеву концентрацію речовин в суміші газів видиху. В даній роботі концентрація ацетону у видиху зростає в кореляції зі швидкістю видиху, отримані дані показують збільшення концентрації ацетону на 93 ppb, при збільшенні швидкості видиху. У відсотковому співвідношенні це складає близько 10% (з 805 до 898 ppb). Іншим типовим показником є збільшення концентрації речовин маркерів при затримці дихання на 30 секунд, для всіх продемонстрованих в роботі речовин, воно рівне 10%. З іншої сторони при проведенні гіпервентиляції легень, протягом 30 секунд, рівні концентрації біомаркерів знижуються також на 10%. Особливим у випадку гіпервентиляції є етиловий спирт, в роботі його концентрація після гіпервентиляції легень зменшується на 50%. [29]

Дослідження [30] описує інфрачервоний лазер, що використовується для детектування речовин у видиху, на основі зміни спектральних характеристик. Так, на рисунку 3, приведено основні максимуми поглинання в далекому інфрачервоному спектрі для деяких газів, що слугують біомаркерами, та вже були описані вище. Серед них продемонстровано два максимуми поглинання ацетону, два максимуми поглинання метану, та максимум поглинання для оксиду азоту.

В підсумку, після аналізу робіт, що описують біомаркери в газовій суміші видиху людини, можна відокремити деякі універсальні класи речовин, що підходять для виявлення як і під час медичних дихальних тестів, так можуть виявлятися на промислових виробництвах, та в інших галузях. Серед таких першими варто відмітити спирти, як широко поширені, та небезпечні органічні сполуки для виявлення, а також ацетон. При проявах патологічних станів їх концентрації мають бути достатньо великими для взаємодії з розробленою рідкокристалічною сумішшю, що є активним середовищем сенсора.

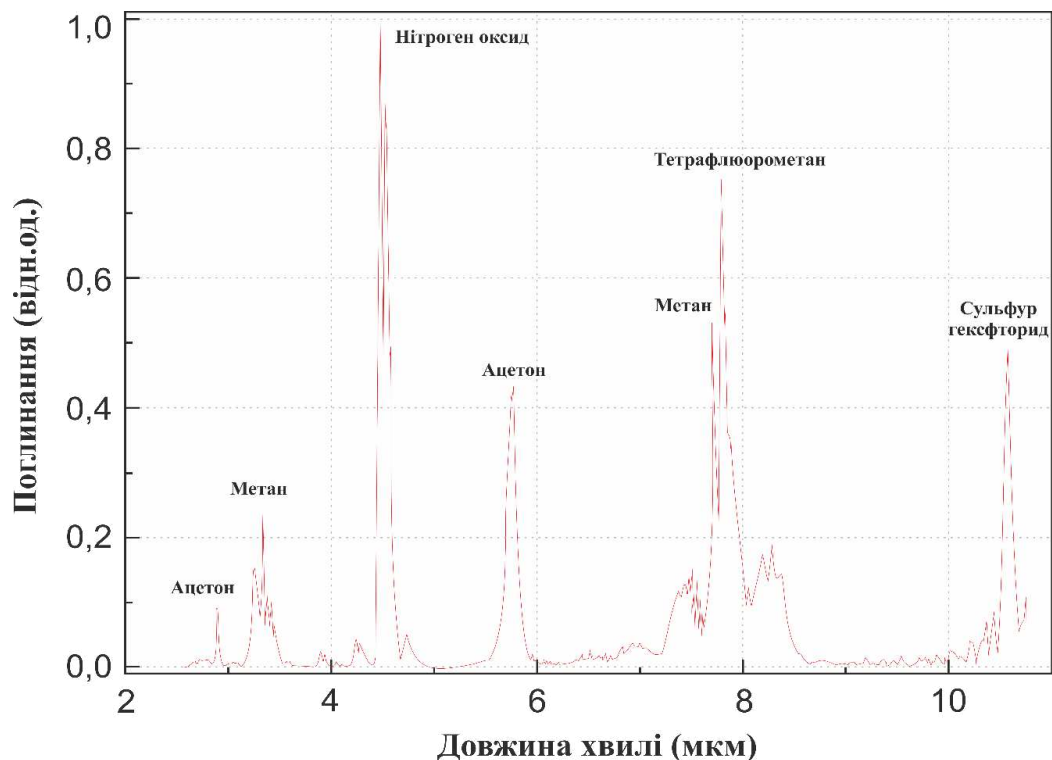


Рис. 1.1 Максимуми поглинання газів-біомаркерів (ацетону, метану, тетрафлюорометану, сульфур гексфториду та оксиду азоту) в інфрачервоній області. [30]

Порогові рівні виявлення для ацетону та спиртів у промисловості, можуть бути значно вищими, ніж при виявленні їх у видиху людини. Ще одним аргументом для розробки саме рідкокристалічного елемента для виявлення ацетону та спиртів є їх безпосередній зв'язок з патологічними станами. Зокрема ацетон чітко асоціюється з діабетом, та є одним з складників кетонових (ацетонових) тіл у крові та видиху, а спирти чітко асоціюються зі станами сп'яніння або отруєння спиртами.

1.2 Аналіз основних принципів роботи сучасних оптичних сенсорів газів

Сенсори для виявлення та вимірювання концентрації газів на основі оптичних явищ сьогодні є широко поширеними. Основою таких оптичних сенсорів часто є явища поглинання випромінювання з певною довжиною хвилі газом, та як наслідок зміна спектральних характеристик випромінювання на оптичному приймачі. Серед доступних методів для виявлення газів часто використовується лазерна спектроскопія. [31] Така методика дозволяє виявляти гази та основі їх специфічних максимумів поглинання в спектрі, найчастіше в таких дослідженнях використовуються інфрачервоні максимуми поглинання різних газів. Піки поглинання у спектрі є унікальними для різних хімічних речовин, та можуть знаходитися в різних частинах спектру. Гази біомаркери, що можуть визначатися за допомогою спектроскопії можуть співвідноситися з широким спектром патологій, та представляють собою дуже широкий набір речовин.[33-35] Окрім піків поглинання газів, важливу роль в таких методах відіграє основна довжина хвилі випромінювання лазера.

Іншим поширеним оптичним методом виявлення газів є GC-MS (газова хроматографія-маспектрометрія). В його основі лежить поєднання двох методів, що забезпечує високу точність та поріг виявлення для широкої номенклатури газів. Об'єднання двох методик дозволяє не лише отримати точні результати, а й в складних газових сумішах розрізняти спектральні смуги різних газів з високою точністю, та виявляти мінімальні концентрації речовин. Недоліками методу є

довга тривалість аналізу, та необхідність використання великої кількості спеціалізованого обладнання. Такі дослідження неможливо проводити в реальному часі. [36] Ще однією технологією для аналізу газів є «електронний ніс». Вона дозволяє виявляти багато шкідливих органічних речовин. Проте саме клас сенсорів типу «електронний ніс» має і досить широкий спектр недоліків. Зокрема такий метод не є універсальним та не може застосовуватись для виявлення будь-яких газів, а також відсутня можливість розділення складних газових сумішей на окремі складові з різними ваговими концентраціями. А навіть за умови можливості виявлення речовини, їх чутливість до різних газів може відрізнятись в сотні разів [37].

Порівняно з іншими методами, використання лазерної спектроскопії має низку переваг. Наприклад, лазерна спектроскопія дешевша за деякі більш комплексні методи, проте може показувати результати, подібні за ефективністю [38]. На практиці використовують різні модифіковані види спектроскопії, які базуються на технології LAS, лазерній абсорбційній спектроскопії. Серед модифікованих видів спектроскопії, варто відмітити TDLAS, - абсорбційну спектроскопію на діодних лазерах з перестроюванням; CRDS - резонансну кільцеву дисперсійну спектроскопію; PAS - фотоакустичну спектроскопію.

Існують також і інші поглиблені методи, чия концепція розширює можливості попередніх. До них відносять CALOS – кільцеву резонаторну спектроскопію з витокком; CEAS - спектроскопія з посиленням поглинання в резонаторі; CRDS – спектроскопію з кільцевою дифракцією в резонаторі. Ще одним методом є QEPAS, - фотоакустична спектроскопія, підсилена кварцом. Вона є модифікацією PAS спектроскопії. Ще однією варіацією методів є FMS, - спектроскопія з модуляцією довжини хвилі.[39-42].

В роботі [43] приведено методику застосування CRDS спектроскопії для виявлення газів маркерів в газовій суміші видиху людини. Особливостями даного дослідження є вивчення складу багатокomпонентної газової суміші в близькому інфрачервоному спектрі. Схема використаної в досліді установки

продемонстрована на рис. 1.2. Довжина резонатора складає 1,72 м, при цьому шлях променя за рахунок використання багатовідбивних дзеркал досягає 132 км. Суміш газів перед введенням в контейнер зі зразком очищують від вмісту водяної пари та вуглекислого газу для покращення точності результатів вимірювань. Кінцеві результати вимірювань демонструють високу чутливість до виявлення метану і ацетону.

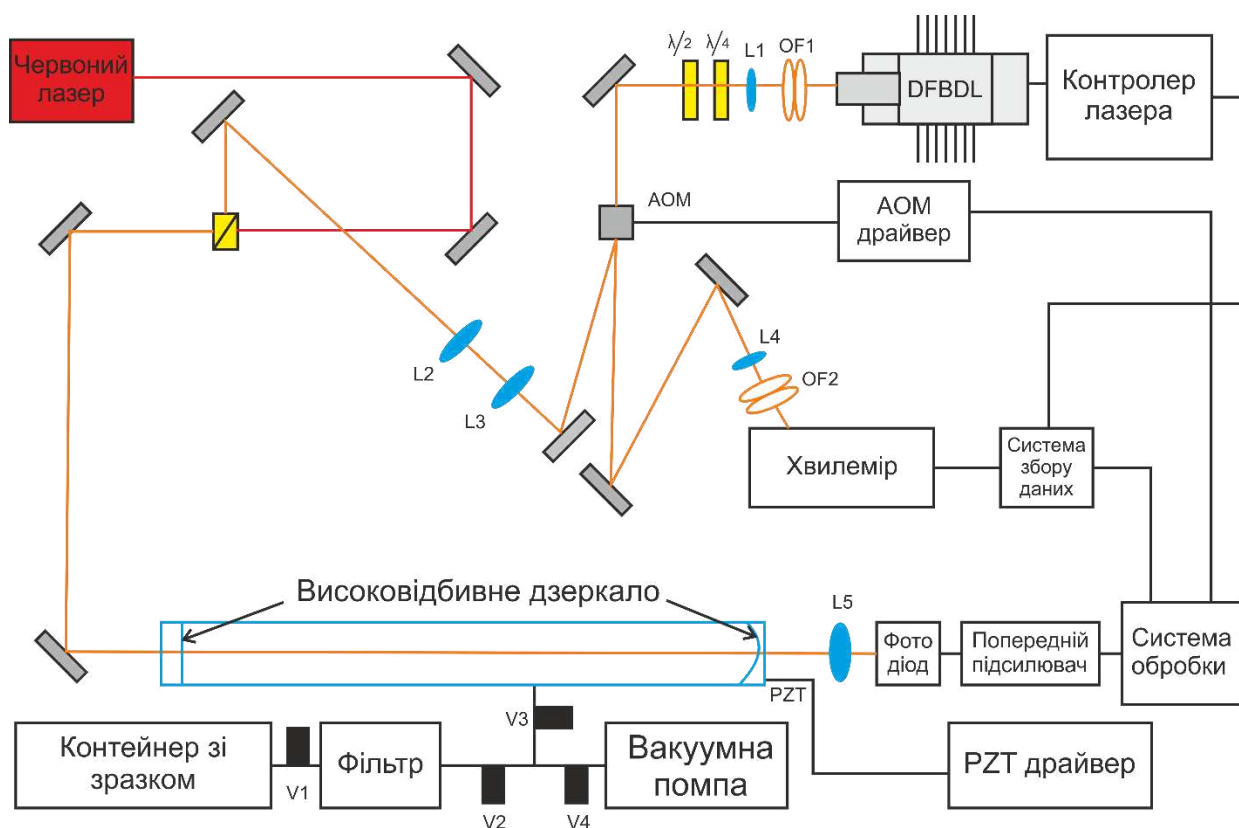


Рис. 1.2 Схема установки оптичного сенсора, що використовувалась для аналізу складу видиху у статті [43].

Останнім часом почали з'являтися комплекси дослідження з розробки оптичних рідкокристалічних сенсорів органічних речовин на основі ефекту блакитної фази. Вони описують різні концепції підходу до вирішення проблеми, та використовують цілий спектр різних рідкокристалічних сумішей з різними параметрами.

Серед останніх досліджень варто відмітити роботу «Оптичне виявлення органічних парів з використанням ефекту блакитної фази рідких кристалів» [44]. Тут представлено дослідження використання рідких кристалів блакитної фази

(BPLC) для визначення токсичних газових парів толуолу, фенолу та 1,2-дихлорпропану. Пари цих трьох токсичних розчинників були отримані шляхом випаровування при різних температурах протягом різного часу, і BPLC окремо піддавалися впливу цих газових парів. Досліджено дифузію та адсорбцію цих парів на BPLC залежно від розмірів та полярності молекул. Оптичний відгук BPLC під впливом парів газу толуолу, фенолу та 1,2-дихлорпропану визначали за допомогою довжини хвилі відбиття Брегга як функції температури та часу. Виявлено, що BPLC викликав значну зсув в червону сторону спектра через дифузію пари толуолу зразком BPLC, а зміна довжини хвилі відбиття Брегга протягом часу показала хорошу кореляцію лінійності. Крім того, було розраховано коефіцієнт дифузії парів газу толуолу в зразку BPLC, який визначено як $8,224 \times 10^{-12}$ (см²/с) за допомогою методу найменших квадратів.

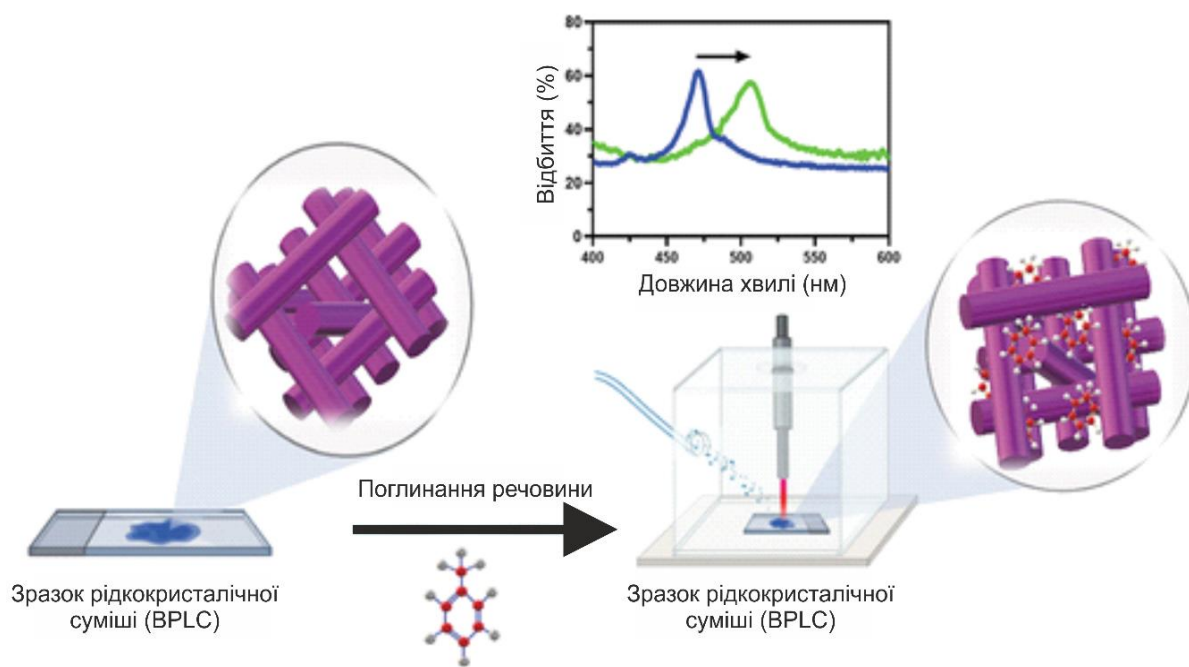


Рис. 1.3 Схема роботи оптичного сенсора на основі ефекту блакитної фази [44]

1.3 Застосування блакитної фази рідких кристалів в оптичних сенсорах газів

Рідкі кристали (РК) є яскравими прикладами систем зі спонтанно порушеною симетрією, які підтримують топологічні дефекти різних типів. Незважаючи на те, що багато аспектів фізики рідких кристалів на сьогоднішній день зрозумілі, деякі, такі як характер так званого «блакитного туману» (блакитна фаза III), залишаються невирішеними, незважаючи на зусилля, які тривають кілька десятиліть. Найпростіша рідкокристалічна фаза — нематична, у якій молекули мають переважну орієнтаційну вісь (директор), але не мають поступального порядку. Введення молекулярної хіральності викликає прецесію директора в просторі. У найпростішій отриманій фазі (холестеричній) це відбувається навколо однієї спіральної осі, створюючи таким чином одновимірну періодичну структуру. Однак локально впорядкування залишається нематичним, а холестерик підтримує дефекти топологічної лінії, відомі як дисклінації, у яких директор виконує обертання навколо лінії дефекту. У самій холестеричній фазі ці збудження відсутні в основному стані.

У багатьох хіральных рідких кристалах перехід між холестеричною та ізотропною фазами відбувається через каскад слабо виражених переходів першого порядку до проміжних структур, відомих як «блакитні фази» (BP), які складаються з самоорганізованих мереж дисклінацій [45-47]. При досить високій хіральності проста спіральна структура менш стабільна локально, ніж так званий циліндр подвійного закручування (DTC), в якому поле директора обертається одночасно в двох напрямках, перпендикулярних до осі циліндра. Однак коди несправностей не можна плавно поєднати разом, щоб заповнити весь простір; в проміжках між циліндрами необхідні лінії дисклінації. Якщо зовнішнє поле використовується для вирівнювання DTC, дисклінації можуть утворювати простий лінійний масив [48], але в більш загальному випадку вони зустрічаються на з'єднаннях, утворюючи мережу з кількома зв'язками. Отримана структура сильно забарвлена («блакитна»), оскільки відстань між дефектами лежить в

оптичному діапазоні. ВР є стабільними, коли вільної енергії, отриманої шляхом створення DTC замість простої спіралі, достатньо для компенсації втрати вільної енергії через утворення дефектів.

Рідкокристалічні блакитні фази привернули значну увагу через їхню ієрархічну фазову структуру з оптичною ізотропією та через їх застосування в електрооптичних пристроях. Основні діючі сили для рідкокристалічних фаз відрізняються від тих, що проявляються для звичайної рідкокристалічної фази, що складається з стержнеподібних молекул. Класичний молекулярний дизайн не може бути застосованим до рідких кристалів синьої фази. З точки зору застосування в дисплеях, блакитні фази демонструють деякі революційні особливості. Вони запобігають вирівнюванню поверхні та забезпечують субмілісекундний час відгуку та ізотропний темний стан. Тим не менш, критичні проблеми залишаються, такі як висока провідна напруга та гістерезис на кривій напруга-пропускання. Деякі передові концепції в дизайні матеріалів розширюють діапазон температур існування блакитної фази. Крім того, на сьогодні розроблено широкий спектр рідкокристалічних матеріалів та сумішей з проявами блакитної фази для використання в рідкокристалічних дисплеях наступного покоління.

Для рідких кристалів характерне подвійне променезаломлення, оскільки вони мають оптичну анізотропію. Однак деякі рідкі кристали та їх суміші, можуть демонструвати кубічну та блакитну фази, які виявляють оптичну ізотропію. Кубічні рідкокристалічні фази з типовими тривимірними впорядкованими супрамолекулярними структурами, такими як взаємопроникаючі мережі та сферіди, є звичайними в ліотропних рідких кристалах. Порівняно з оптично ізотропною фазою, існують холестерична блакитна і смектична блакитна фази.[49] Холестричні блакитні фази, зазвичай позначаються просто як блакитні фази, та представляють особливий інтерес, оскільки вони мають сформовану решітку, структуру якої стабілізовано дефектами решітки. Зазвичай блакитні фази знаходяться в надзвичайно вузькому

діапазоні температур (менше 2 градусів) між ізотропною рідиною та хіральною нематичною (N) фазою з досить коротким кроком. Блакитні фази, які, як вважається, складаються з циліндрів подвійного кручення, класифікуються на три категорії залежно від структури упаковки циліндрів [50]: блакитна фаза I (BPI), блакитна фаза II (BPII) і блакитна фаза III (BPIII). I BPI, і BPII мають високовпорядковану кубічну структуру. Кубічні сині фази активно досліджувалися до 1989 року і були добре вивчені. Структура ж BPIII, яка має ту саму симетрію, що й ізотропна рідкокристалічна фаза, наразі до кінця не розкрита. Огляди блакитних фаз рідкокристалічних речовин представлені в роботах [51–59].

Блакитні фази потенційно корисні для застосування як пристрої відображення, але надзвичайну проблему становлять їх дуже вузькі температурні діапазони існування. В роботі [60] про полімерно-стабілізовані сині фази, в яких температурний діапазон був розширений до понад 60 градусів. Вони продемонстрували швидке електрооптичне перемикання з часом відгуку 10^{-4} с для стабілізованої синьої фази.[60]

Після цієї початкової роботи стабілізація блакитних фаз привернула велику увагу. Компанія Samsung на виставці SID 2008 продемонструвала рідкокристалічний дисплей з полімерною стабілізацією блакитної фази. Рідкокристалічний дисплей із блакитною фазою (BPLCD) зараз є перспективним кандидатом для використання в дисплеях наступного покоління. На додаток до пристроїв відображення, рідкокристалічні речовини з блакитними фазами, що складаються з тривимірних періодичних структур, потенційно корисні для застосування в якості регульованих фотонних кристалів.[61,62]

Фотонні матеріали з забороненою зоною з періодичністю в одному, двох або трьох вимірах здатні контролювати спонтанне випромінювання та локалізацію фотонів. Холестеричні рідкі кристали є одновимірними структурами, тоді як блакитні фази є тривимірними самозбірними структурами фотонної забороненої зони.

Як згадувалося вище, режим ВРLCD з використанням стабілізованого полімером ВРІ був розроблений у попередніх дослідженнях. Однак критичні проблеми, такі як висока робоча напруга, гістерезис на кривій пропускання напруги та залишковий коефіцієнт пропускання, залишаються.

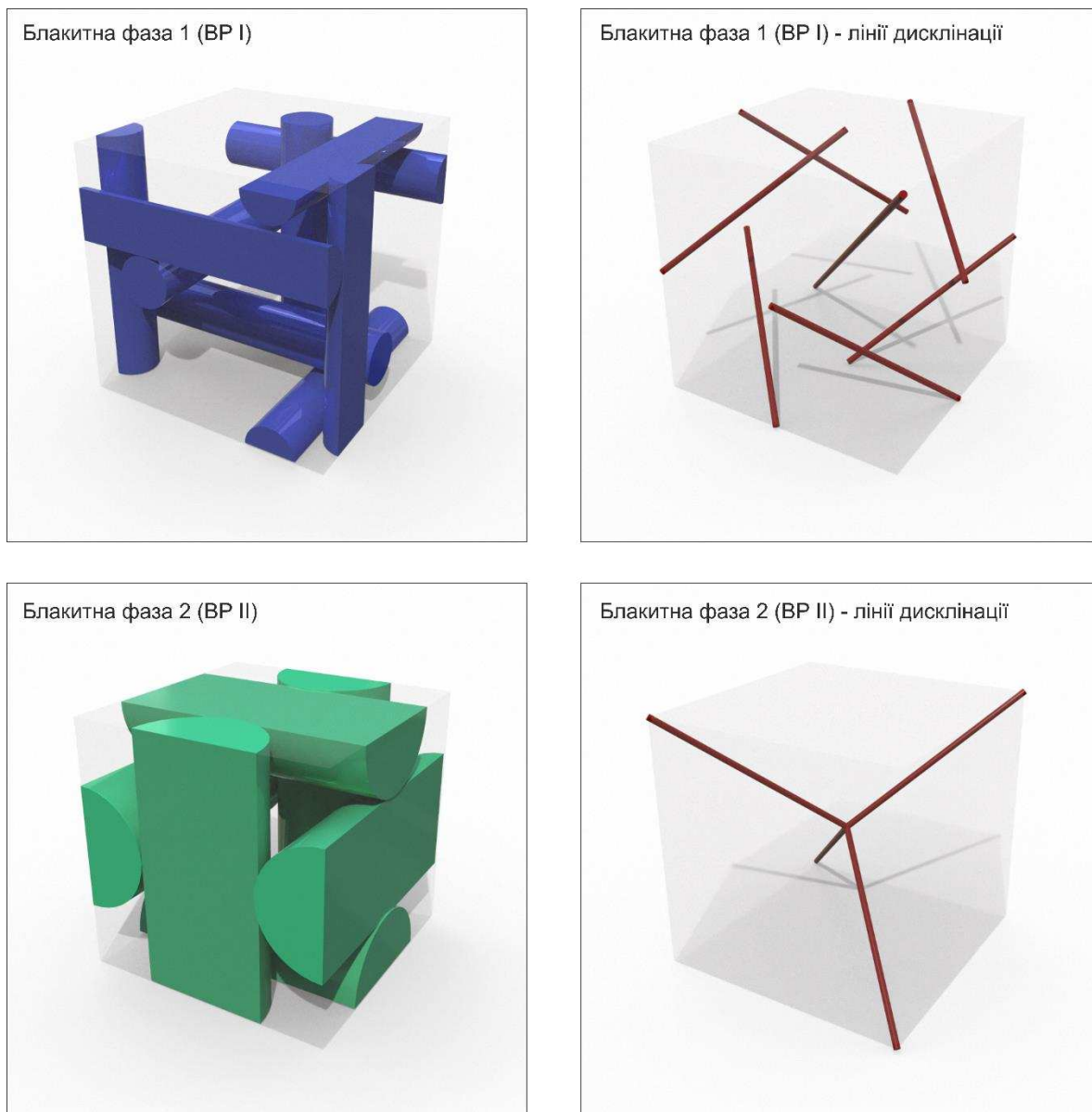


Рис. 1.4 Фазові структури ВРІ та ВРІІ. Також продемонстровано дефекти для структур обох проявів блакитної фази.

Незважаючи на те, що було отримано багато сполук і досліджено їхні фізичні властивості, немає чіткого зв'язку між структурою та властивостями рідких кристалів блакитної фази.

Дослідження дифракції Брегга від монокристалів у сумішах евтектичних нематиків, зокрема E9 і хіральної домішки CB15 надав наступну інформацію [59,63]. У ВРІ циркулярно поляризовані брегівські відбиття представлені площинами (110), (200) і (211). Аналогічно, в ВРІІ задані площинами (100) і (110). Індексція реакції Браве в кубічних ВР представляє висновки про те, що: серії (110), (200) і (211), характерні для ВРІ, є ознакою об'ємноцентричної кубічної решітки Браве, і серії (100) і (110), характерні для ВРІІ, сумісні лише з простою кубічною ґраткою Браве. Фазові структури ВРІ та ВРІІ показано на рис. 1.4.

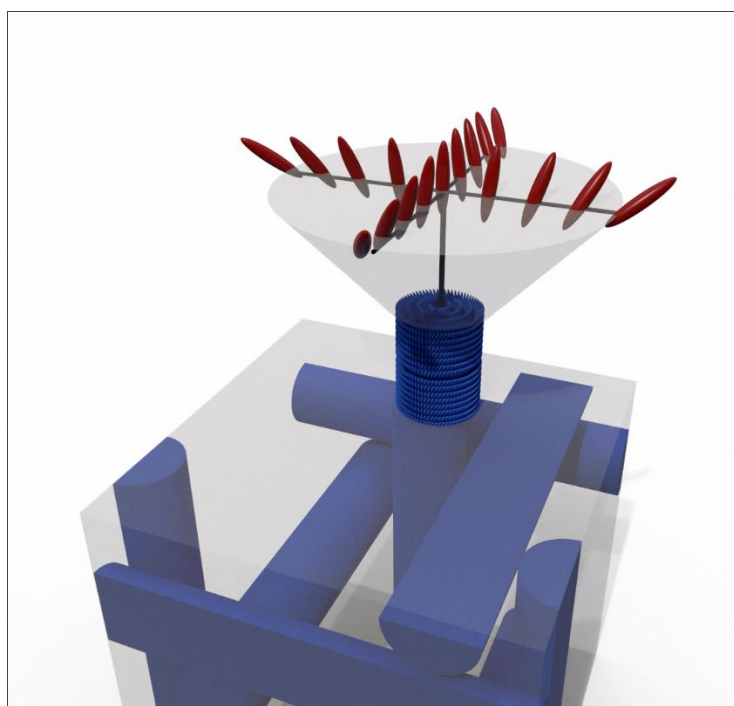


Рис. 1.5 Фазові структури ВРІ та ВРІІ. Розподіл просторової структури закручення в циліндрі блакитної фази I (ВРІ)

У кожному циліндрі кожна молекула закручена на 90 градусів відповідно до радіусу. Іншими словами, молекули скручуються від -45 градусів на одному кінці ланцюга до +45 - на іншому кінці. Тому параметр решітки для ВРІ відображає один крок спіралі, тоді як для ВРІІ — половинний крок.

Вважається, що в дефектних областях існують молекули з ізотропною орієнтацією. Нещодавно за допомогою конфокальної лазерної скануючої мікроскопії було знайдено періодичні зображення чотирьох типів, пов'язані з

(110), (100), (111) і (211) площинами ОЦК решітки в полімерно-стабілізованому ВР 1.

Циліндри подвійного кручення повинні бути зібрані в структуру з кубічною симетрією. Однак побудувати ці циліндри в тривимірну структуру так, щоб директори всюди збігалися, топологічно неможливо.

Тому ланцюги дефектних ліній необхідні для зняття енергії пружної деформації з впорядкованих зон. На рис. 1.6 показана ситуація для циліндрів подвійного кручення з правим крученням. Як показано на рис. 1.6(а), орієнтації директора в точках контакту кожної пари циліндрів ідентичні. Отже, поле директора скрізь неперервне в просторі, зайнятому циліндрами. На противагу цьому, як показано на рис. 1.6(б), директори утворюють дефект з параметром $s = -1/2$. Цю зону неможливо усунути. Тому кубічні блакитні фази можна описати як решітки циліндрів подвійного кручення з взаємопроникною ґраткою дефектів.[53,64]

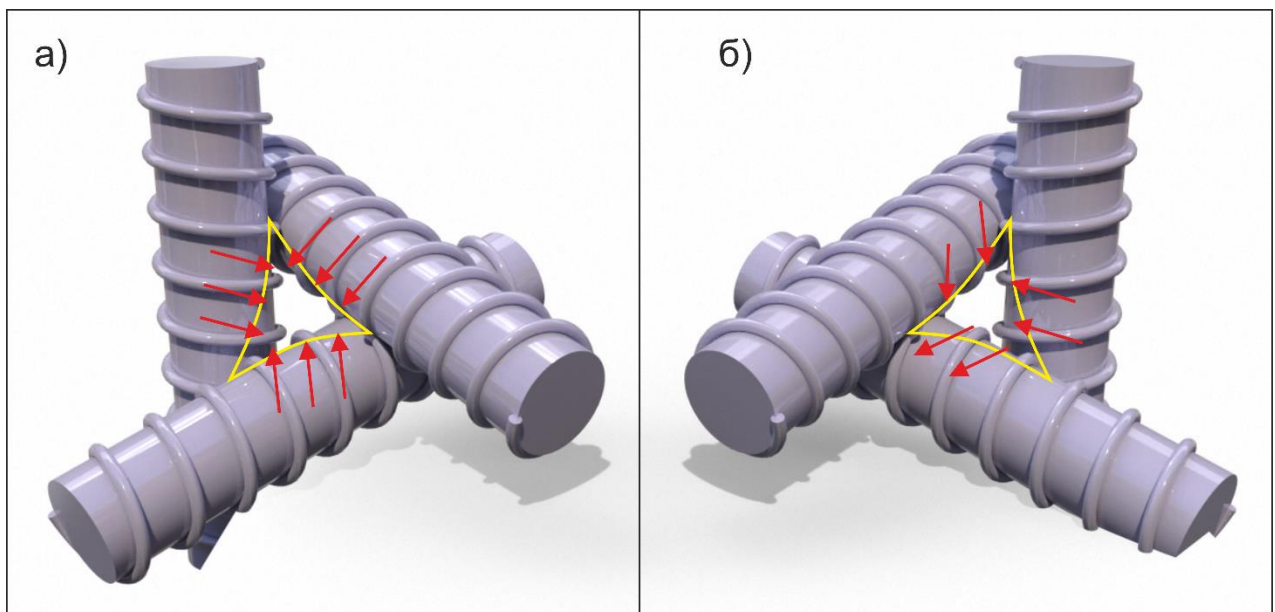


Рис. 1.6 Збірка двозакручених циліндрів. (а) Безперервний стик: директори утворюють $s = 1$ дефект. (б) Дисклінація: директори формують $s = -1/2$ дефект.

1.4 Оптична структура блакитних фаз рідких кристалів

Блакитні фази полікристалічних зразків ефірів холестерину спостерігалися під мікроскопом в роботі [66]. Полігональні кристаліні структури розділялися межами окремих зерен. Колір змінюється при переході з ВРІІ на ВРІ через зміну Бреґівського відбивання. При охолодженні зразка ізотропної рідини над «мозаїчними» текстурами кубічних блакитних фаз з'явилася ще одна «туманна» текстура. Він назвав цю аморфну блакитну фазу ВРІІІ.[56, 65, 66]

На рис. 1.7(а) показана оптична текстура кубічного ВР під схрещеними поляризаторами. Для кубічних блакитних фаз характерна «тромбоцитарна» (коміркова) текстура. На рис. 1.7(б) представлена туманна текстура аморфного ВРІІІ. Зазвичай блакитна фаза першого типу та блакитна фаза другого типу виглядають як відображення багатьох різнокольорових комірок, тоді як ВРІІІ виглядає як туманна блакитнувата речовина. І ВРІ, і ВРІІ є кубічними з параметрами решітки для відбиття видимих довжин хвиль. Таким чином, кілька селективних довжин хвиль повторного випромінювання можуть відповідати різним кристалічним площинам. Якщо кубічні сині фази містять багато доменів, кожен з яких орієнтований по-різному, їх текстури можуть демонструвати «мозаїку» кольорів.[49,67]

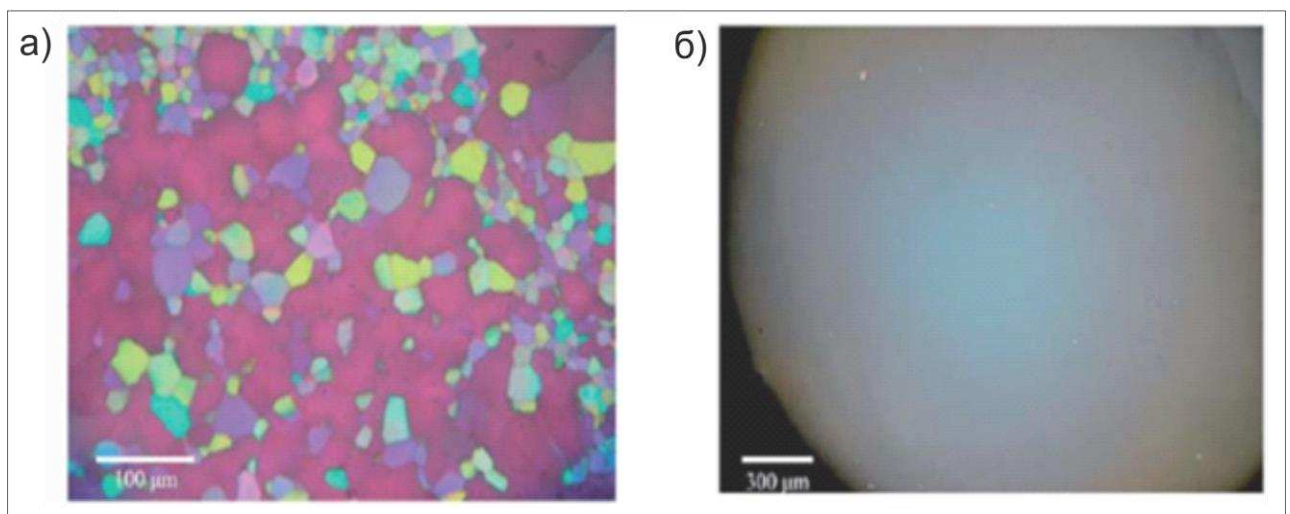


Рис. 1.7 Фотомікрограми кубічної блакитної фази рідкого кристалу (а), та аморфної блакитної фази (б). [68]

Починаючи з 1990 року, зусилля науковців були спрямовані на дослідження ВРІІІ, однак її структура досі не досліджена до кінця. ВРІІІ не демонструє Бреґівського відбиття, хоча його спектр демонструє широкий максимум, що відповідає відбиттям ВРІІ.[69]

Хоча ВРІІІ не має тривимірного орієнтаційного порядку, існує певна кореляція мікроскопічної молекулярної орієнтації в порядку розміру решітки між ВРІІІ і ВРІІ. В якості базової структури для ВРІІІ були запропоновані циліндри подвійного кручення з довільною орієнтацією.[70,71] Деякі моделі для ВРІІІ показані на рис. 1.8.[57,71,72] Нещодавно Генріх в своїй роботі припустив, що ВРІІІ є аморфною мережею ліній дисклінації. Ця мережа термодинамічно та кінетично стабілізована над кристалічними синіми фазами при проміжних хіральностях. [73]

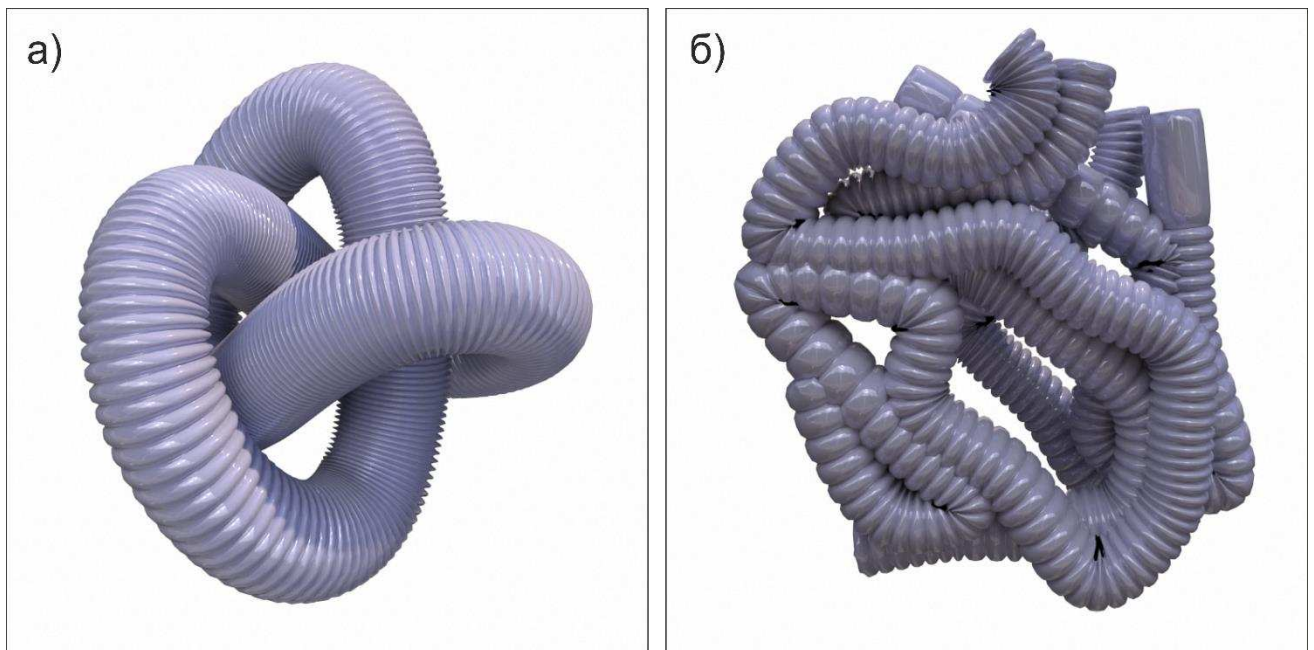


Рис. 1.8 Структурні моделі для ВРІІІ (а) зв'язної структури, що складається з циліндрів подвійного скручування та (б) випадкове заплутування циліндрів подвійного кручення [57].

1.5 Температурна стабілізація блакитних фаз рідких кристалів

Найуспішнішим підходом для значного розширення температурного діапазону ВР є стабілізація полімерів, як повідомляється в дослідженні [58]. Спеціальні полімерні мережі можуть стабілізувати дефекти решітки ВРІ. Блакитні фази також стабілізуються шляхом змішування поверхнево-функціоналізованих наночастинок з хіральними рідкими кристалами. Агрегація наночастинок на лініях дисклінації відповідає за стабілізацію блакитної фази. Окрім стабілізації дефектів решітки, також досліджується молекулярний дизайн матеріалів з присутньою блакитною фазою.

Спостереження блакитних фаз, стабілізованих полімером демонструється в роботі [74]. Тут створено полімерні мережі, що демонструють структуру схожу до блакитної фази при кімнатній температурі, та містять хіральний і нехіральний діакрилат. В іншій роботі повідомляється про полімерно-стабілізовані блакитні фази, для яких температурний діапазон розширений до понад 60 градусів.[58] Полімерні ланцюги можуть діяти як точки зародження для блакитної фази. Максимальна кількість рідкокристалічних композитів була виготовлена за допомогою полімеризації невеликої кількості акрилатних мономерів у сумішах, що складаються з мономеру, фотоініціатору, та хірального рідкого кристалу у стані блакитної фази. Пропонований механізм полягає в наступному. Мономер краще змішується з ізотропною областю, ніж з областю подвійного кручення. Тому мономер переміщуються в дефектні області. Мономер вибірково концентруються в ядрі дисклінації, перебуваючи в ізотропному стані, а не в вигляді циліндрів подвійного закручення. Полімеризація мономерів створює специфічні полімерні мережі, як показано на рис. 1.9, які можуть стабілізувати дефекти решітки кубічного ВРІ. Фізичні механізми цієї полімерно-стабілізованої блакитної фази через цей переважний розподіл полімерних ланцюгів у блакитній фазі принципово відрізняються від полімерно-стабілізованої блакитної фази, описану в роботі [74]. В цій роботі напрямок рідкокристалічних директорів

стабілізується полімерною сіткою, сформованою з бажаною орієнтацією в рідкому кристалі.

Крім того, в роботі продемонстровано швидке електрооптичне перемикання для стабілізованого ВРІ.[56] Перемикання зі швидкістю 10^{-4} с пояснюється електрооптичним ефектом Керра.[75] В іншому дослідженні повідомлено про розширення температурного діапазону блакитних фаз шляхом легування наночастинками.[76] Коли сферичні наночастинки золота із середнім діаметром 3,7 нм легували в блакитну фазу, утворюючи багатоконпонентну рідкокристалічну суміш, температурний діапазон блакитної фази збільшився від 0,5 до 5 градусів. В роботі припущено, що нано-частинки накопичуються в дисклінаціях решітки, що представляється більш реалістичним. Блакитні фази, стабілізовані наночастинками, представлені на рис. 1.10.



Рис. 1.9 Полімер-стабілізована ВРІ [54]

Також описано виготовлення самозбірних тривимірних наноструктур за допомогою полімерного шаблону ВРІ, як показано на рис. 1.10. ВРІ була фотополімеризована. Рідкий кристал, що залишився, було видалено, щоб створити пористу окрему відливку, яка зберігає хірально тривимірну структуру блакитної фази, але не містить хіральних додаткових молекул.

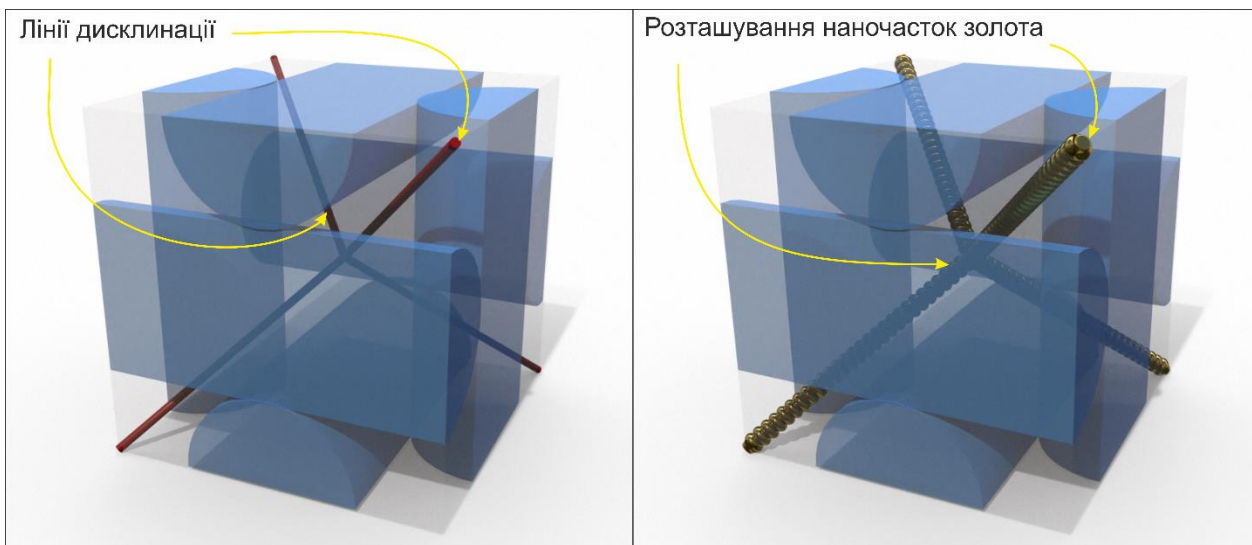


Рис. 1.10 (а) Вигляд кубічної ВРІІ структури та (б) структури ВРІІ стабілізованої наночастинками, що заповнюють лінії десклинації.[77]

Продемонстровано створення самозбірних трьохвимірних наноструктур через полімерні шаблони ВРІ, як показано на рис. 1.11. ВРІ було фотополімеризовано. Залишки рідкокристалічної речовини були видалені для створення пористої структури відливки, яка повторює хірально тривимірну структуру блакитної фази, але вже не містить самих хіральних домішок. Зліпок, у свою чергу, можна використовувати як жорсткий шаблон для виготовлення нових матеріалів. Повторно заповнивши відливку ахіральним нематичним рідким кристалом, створюються шаблонні блакитні фази з безпрецедентною термічною стабільністю в діапазоні - 125-С° до 125-С°.

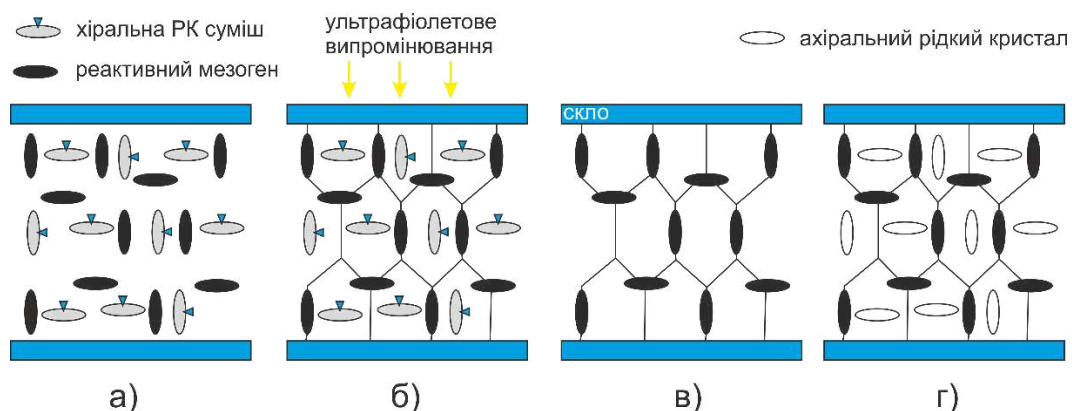


Рис. 1.10 Схематичне зображення формування 3д полімерних наноструктур. (а) Хіральна рідкокристалічна суміш утворює блакитну фазу. (б)

Комірка піддається впливу ультрафіолетового світла фотополімеризують реакційноздатні мезогени. (в) Комірку поміщають в ацетон, щоб вимити рідкий кристал, хірально домішку і залишити реакційноздатний мезоген-фотоініціатор. (г) Невідкриту комірку знову заповнюють ахіральним нематичним рідким кристалом. ВР-подібна структура спостерігається в полімерних шаблонних областях.[78]

Вважається, що стабілізація дефектів полімером або наночастинками заморожує структуру блакитної фази, не впливаючи на ближній порядок складових молекул. Однак довгострокова кореляція, характерна для синіх фаз, втрачається. Для того, щоб прояснити зв'язок структурних властивостей у синіх фазах, необхідно систематичне дослідження рідких кристалів блакитної фази для їх молекулярного дизайну.

Ефект впливу електричного поля в кубічних синіх фазах полягає в тому що, прикладене поле може спричинити три чіткі перетворення: швидку переорієнтацію молекул через електрооптичний ефект Керра, спотворення решітки (електрострикція) та фазовий перехід до фаз із нижчою симетрією.[79] Електричне поле може індукувати тетрагональну синю фазу, яка називається ВРХ, двовимірну гексагональну синю фазу (ВРН^{2D}) і тривимірну гексагональну синю фазу (ВРН^{3D}).[79, 57]

Під дією більших електричних полів блакитні фази можуть трансформуватися в хірально нематичну фазу і, зрештою, в нематичну фазу. Більш детально, огляд ефектів електричного поля на блакитні фази подано в роботі [56]. Основне застосування таких ефектів лежить в галузі рідкокристалічних дисплеїв. Так, було створено полімерно-стабілізований ВРLCD з використанням ефекту Керра. Однак широкого поширення ВРLCD не отримав, через критичні проблеми, такі як висока напруга для перемикання та залежність від напруги гістерезису. Для подолання проблем були проведені як вдосконалення пристрою, так і дослідження матеріалів.

Висновки до першого розділу

У першому розділі роботи, проведено теоретичний огляд недавніх досліджень в області оптичних сенсорів з використанням чутливих елементів на основі рідкокристалічних сумішей, а також огляд формування, стабілізації, та використання блакитних фаз рідкокристалічних сумішей.

В загальному основним недоліком для більшості представлених оптичних методів визначення газів є необхідність великої кількості професійного обладнання, а для неоптичних методів виявлення також довгий час спрацювання сенсора та його регенерації. Окрім цього малі концентрації газів можуть виявлятися лише за допомогою оптичних та хімічних методів.

Важливо відзначити також, що за останні п'ять років з'являються роботи з дослідження рідкокристалічних чутливих елементів та сенсорів на їх основі, що також показує перспективність даного напрямку досліджень. Такі дослідження зосереджуються на покращенні температурних характеристик блакитних фаз, для розширення оптимального температурного робочого діапазону. Крім цього введення нанодомішок в рідкокристалічну структуру може сприяти додатковому збільшенню чутливості, за рахунок збільшення степені взаємодії суміші з речовиною аналітом.

У подальшому дослідженні необхідно зосередитися над реалізацією наступних кроків для дослідження рідкокристалічного чутливого елементу:

- Розробити методику створення та створити холестерико-нематичні рідкокристалічні суміші, що за своїми властивостями могли б слугувати в якості чутливих елементів рідкокристалічних сенсорів.
- Провести дослідження спектральних та температурних характеристик виготовлених сумішей, а також особливостей їх фазових переходів при взаємодії зі спиртами та ацетоном для визначення кращих, що можуть застосовуватись в якості чутливих елементів рідкокристалічних

оптичних сенсорів. Визначити основні механізми взаємодії ацетону та спиртів з чутливим елементом.

- Дослідити механізм впливу спиртів та ацетону на рідкокристалічну суміш, що викликає виникнення блакитної фази та запропонувати варіанти побудови електронного сенсора на основі розробленого рідкокристалічного чутливого елемента.

РОЗДІЛ 2. СИНТЕЗ ОПТИМАЛЬНИХ ХОЛЕСТЕРИКО-НЕМАТИЧНИХ СУМІШЕЙ ДЛЯ ЗАСТОСУВАННЯ В ЯКОСТІ ЧУТЛИВИХ ЕЛЕМЕНТІВ ОПТИЧНИХ СЕНСОРІВ ГАЗІВ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

2.1 Вибір об'єктів дослідження на основі оптимальності параметрів складових рідкокристалічної суміші для застосування в оптичних сенсорах газів

Оптичні сенсори на основі холестерико-нематичних рідкокристалічних сумішей є чудовими кандидатами на роль легких, недорогих, та простих у використанні сенсорів, що можуть використовуватись практично будь-де. На сьогодні проведено цілий ряд досліджень по дослідженню властивостей рідкокристалічних оптичних газових сенсорів та виявлено основні особливості необхідні для використання їх в якості чутливого елемента оптичного сенсора. Сучасний стан в галузі розробки рідкокристалічних сумішей дозволяє постійно покращувати вже наявні розробки. Основними особливостями, що роблять рідкі кристали привабливими для використання в оптичних сенсорах є їх структурна будова та висока чутливість до зміни впорядкованості молекулярної структури під дією зовнішніх чинників.

Базовий принцип роботи чутливого елемента полягає в ефекті селективного відбивання, який присутній в холестеричних рідких кристалах та холестерико-нематичних сумішах, та дозволяє створювати достатньо прості конструктивні рішення для використання в якості чутливого елемента газового сенсора.

При використанні рідкокристалічних сумішей, які складаються з нематика(нематичної суміші) та оптично-активної холестеричної домішки можемо отримати додатковий простір для покращення властивостей сенсора за рахунок зміни пропорційності суміші. Так, зокрема, при різному відсотковому співвідношенні нематика та холестерика можемо отримувати зсуви параметрів суміші як в спектрі пропускання, так і в основних температурних залежностях.

В даному дослідженні, чутливий елемент сенсора являє собою композит нематичного рідкого кристала E7 та оптично активної холестеричної домішки CB15. Основний принцип роботи рідкокристалічного чутливого елемента полягає в зміні спектральних характеристик рідкокристалічного композиту під впливом парів летючих речовин (ацетон, аміак, спирт, тощо). Введення до нематичних рідких кристалів холестеричної домішки дозволяє також зміщувати спектральні максимуми та мінімуми пропускання, що також дозволяє підбирати склад суміші для оптимізації взаємодії з речовинами.

E7 – чотирикомпонентна нематична рідкокристалічна суміш на основі ціаністих рідких кристалів [80]. Її складові - ціанобіфеніли 5CB, 7CB, 8OCB, 5CT. Склад суміші продемонстровано на рис. 2.1. Присутність в суміші чотирьох типів молекул з різними молекулярними розмірами та властивостями дозволяють виокремити таку суміш, як перспективну для проведення дослідження.

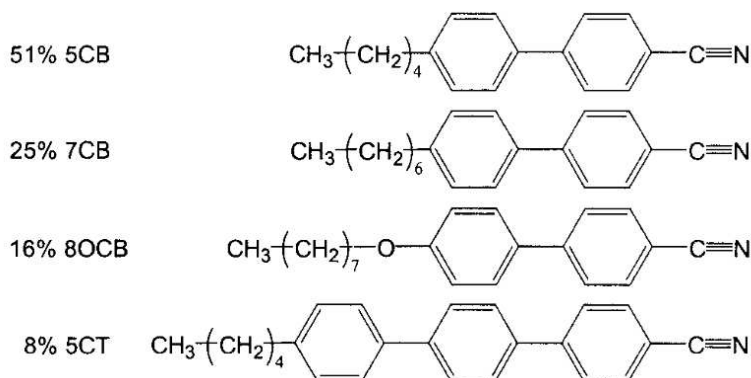


Рис. 2.1 Відсотковий склад суміші E7[81]

Хімічна структура всіх компонентів суміші подібна, 4-суано-4'-n-pentyl-biphenyl (5CB), 4-суано-4'-n-heptylbiphenyl (7CB), 4-суано-4'-n-octyloxy-biphenyl, and 4-суано-4''-n-pentyl-p-terphenyl (4-алкіл-4'-ціанобіфеніли або терфеніли) (рис. 12), тому специфічна взаємодія між компонентами відсутня. В результаті можемо розглядати суміш E7 як єдину практично однорідну нематичну матрицю [85]. Нематична рідкокристалічна суміш E7 має високе подвійне променезаломлення (Δn) = 0,2 (у видимій області) і широку нематичну фазу 48°C. Послідовність фаз суміші E7 – Cr(кристал) – 20°C N (нематик) 70°C Iso (ізотропна рідина). Іншими

експериментальними параметрами для матеріалу є діелектрична анізотропія ($\Delta\epsilon = 13,8$ і обертальна в'язкість ($\eta = 232,6$ mPas [82,83]. E7 широко використовується в РК-пристроях [84] завдяки своєму великому подвійному променезаломленні (0,2 у видимій частині) та широкому діапазону нематичних температур (від -10°C до 59°C .)

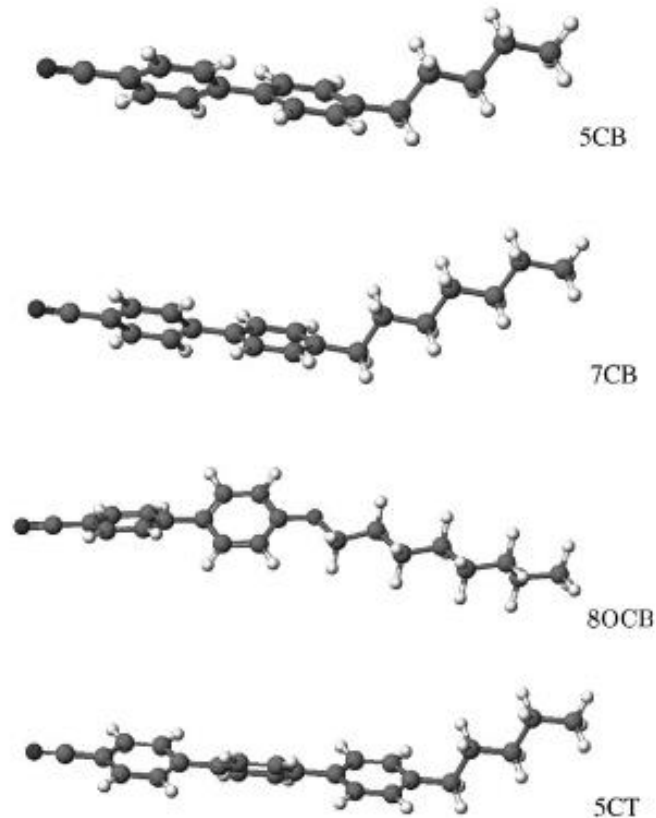


Рис. 2.2 Структурне зображення молекул нематичної суміші E7[81]

Спектральна характеристика нематичної суміші E7 приведено на рис. 2.3.

Ще одною особливістю нематичної суміші E7 є присутність, «скляного» фазового переходу, за температури в 211 К. Тому для деяких досліджень до нього можна застосовувати діелектричну спектроскопію, в широкому спектрі (від 10^{-2} до 10^9 Гц), охоплюючи температурний діапазон близько 200 К для порівняння об'ємного та обмеженого станів суміші E7. Що часто не можливо для інших рідких кристалів з ряду ціанобіфенілів, та навіть окремих складових суміші E7, через нижчі температури кристалізації.

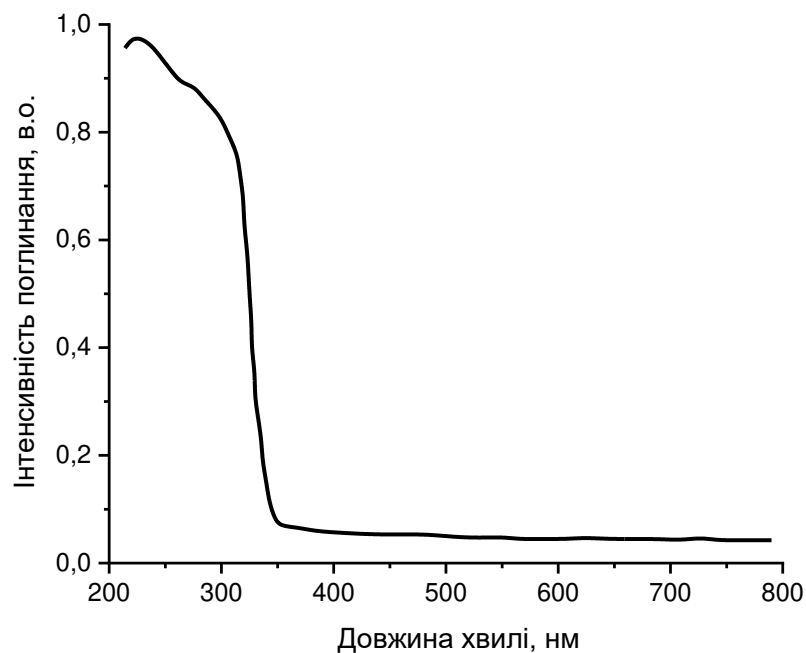


Рис. 2.3 Спектральна характеристика нематичної суміші E7

E7 характеризуються максимумом поглинання у ближній ультрафіолетовій області, який відповідає власному піку поглинання досліджуваних рідкокристалічних речовин. У видимій області, 350-800 нм, для компонент характерне мінімальне поглинання.

Хіральним матеріалом, використаним у цій роботі, є 4-ціано-4'-2-метилбутил-біфеніл (CB15), придбаний у Sigma Aldrich, Індія. Послідовність фаз для CB15-Cr(кристал) - 4°C N*(хіральний нематик) 54°C - Iso (ізотропна рідина). Проявляється правостороння закрученість.

Перевагою вибору компонент для отримання чутливих рідкокристалічних композитів для оптичних сенсорів є їх хімічна інертність та стабільність існування мезофази в широкому температурному інтервалі 10-50°C.

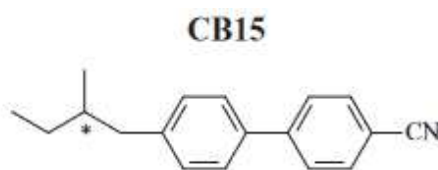


Рис. 2.4 Структура холестеричного рідкого кристалу CB15

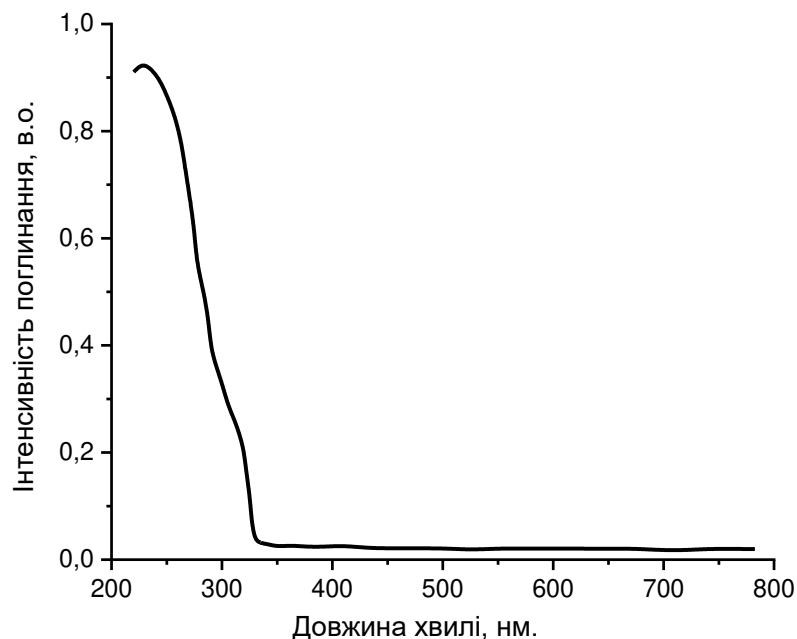


Рис. 2.5 Спектральні характеристика холестеричної домішки CB15

На основі представлених складових нематичної суміші та холестеричної домішки, в роботі синтезовано суміші з різними ваговими концентраціями для дослідження їх характеристик та вибору серед них оптимальних.

2.2 Синтез рідкокристалічних нематико-холестеричних сумішей для використання в якості чутливого елемента оптичного сенсора газів

На рис.2.6 наведені спектральні характеристики сумішей E7 та CB15 з різною ваговою концентрацією CB15. Як видно з рисунків, у видимій частині спектру наявне поглинання на довжині хвилі, яке залежить від концентрації CB15 і очевидно пов'язане, утворенням спіральної структури РК молекули у суміші.

Оскільки концентрації оптично-активної домішки становили більше 5 %, визначення кроку спіралі проводились за результатами досліджень спектрів пропускання матеріалу. Крок спіралі, на якій проходить селективне відбивання, підбирався зміною концентрації оптично активної домішки. На рисунку 3 представлено залежність величини кроку P нематико-холестеричної суміші

(НХС) (або максимуму поглинання) від вмісту домішки СВ 15 в діапазоні температур 273-333 К або при температурі 21 °С (294 К).

Оскільки концентрації оптично-активної домішки становили більше 5 %, визначення кроку спіралі проводились за результатами досліджень спектрів пропускання матеріалу. Крок спіралі, на якій проходить селективне відбивання, підбирався зміною концентрації оптично активної домішки. На рисунку 2.6 представлено залежність величини кроку Р нематико-холестеричної суміші (НХС) (або максимуму поглинання) від вмісту домішки СВ15 в діапазоні температур 273-333 К або при температурі 21 °С (294 К).

Отримані результати показали, що ріст концентрації домішки приводить до зменшення кроку надмолекулярної спіральної структури. В обраному діапазоні концентрацій для СВ 15 величина кроку спіралі НХС змінювалась у діапазоні 0.43-0.65 мкм, причому залежність має лінійний характер.

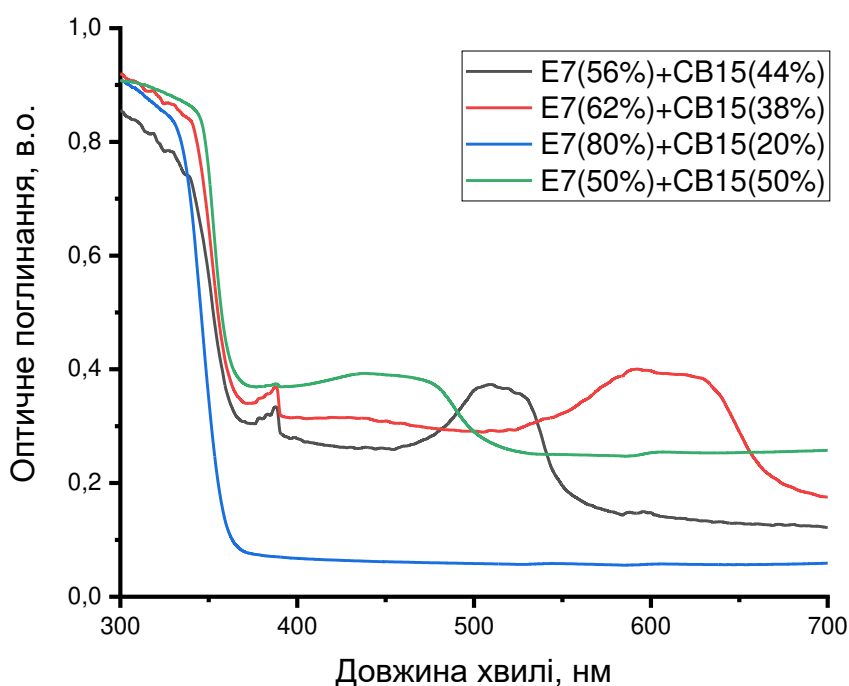


Рис.2.6 Залежність оптичного поглинання сумішей E7 та СВ15 з різною ваговою концентрацією СВ15

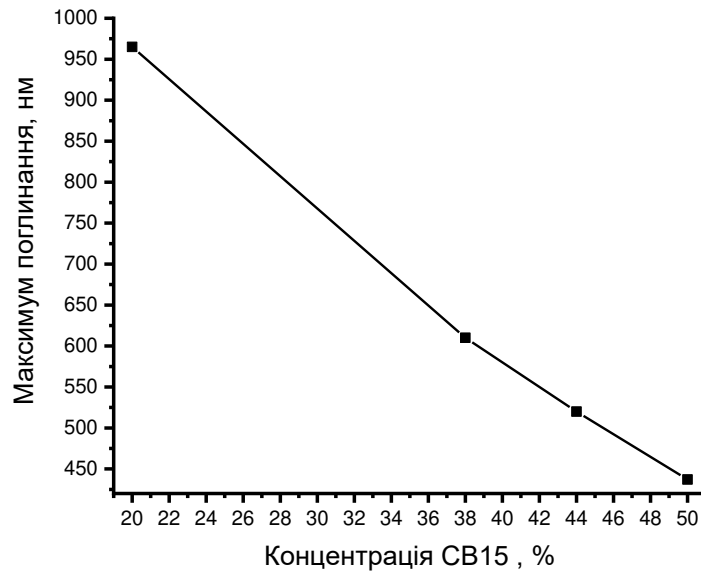


Рис.2.7 Залежність величини кроку P холестерико-нематичної суміші (ХНС) від вмісту домішки СВ 15

2.3 Дослідження температурних діапазонів отриманих рідкокристалічних сумішей

Дослідження впливу парів ацетону проводились за наступною методикою. Рідкокристалічний матеріал нанесений на скляну підкладку рівномірним шаром, при кімнатній температурі розташовувався в замкнутому об'ємі установки сенсора з випарами ацетону в режимі насиченої пари.

Під дією парів ацетону змінюється спектр пропускання рідкокристалічного чутливого елементу, що проявлялося у зміні вимірних значень інтенсивностей пропускання на R,G та B-лініях. В більшості досліджень з виявлення парів хімічних речовин за допомогою рідкокристалічних чутливих елементів використовують зміну інтенсивності або смуги селективного відбивання, виміряну або після досягнення рівноваги в системі, або через фіксований проміжок часу від початку експозиції, і майже не приділяється уваги деталям кінетики процесу. В даному випадку, на відміну від інших досліджень, не очікувалося досягнення рівноваги, а фіксувалися зміни інтенсивності пропускання з часом. Тому отримані результати відображають кінетику абсорбції

молекул пари з поступовим збільшенням їх концентрації в рідкокристалічній матриці. Відповідно, зростання концентрації абсорбованої речовини (ацетону) призводить до зменшення параметру орієнтаційного порядку і подальшого переходу в ізотропну фазу (аналогічно тому, як це відбувається при підвищенні температури [85]).

Температурні залежності для досліджуваних сумішей приведені на рис. 4. Так, зокрема, можна спостерігати чітку залежність зменшення температури переходу в ізотропний стан при збільшенні концентрації оптично-активної холестеричної домішки CB15. Температурні вимірювання проводилися в замкнутому об'ємі при кімнатній температурі, з частковим охолодженням зразка з концентрацією домішки 44% (через базову низьку температуру переходу в ізотропний стан), рідкокристалічна суміш нанесена на прозору підкладку поступово нагрівалася за допомогою теплого повітря. Температурне вимірювання для 50% суміші не вдалося провести через низьку температуру переходу в ізотропний стан, та неможливість отримати достатню ступінь охолодження для проведення вимірювання.

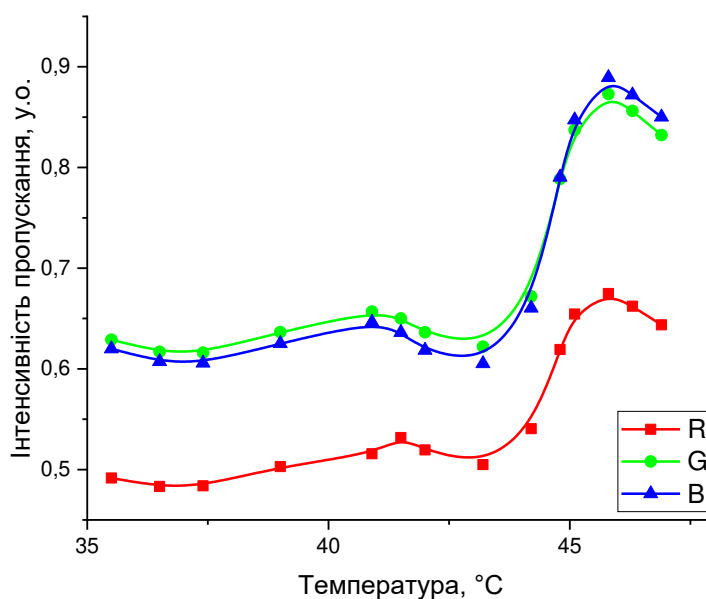
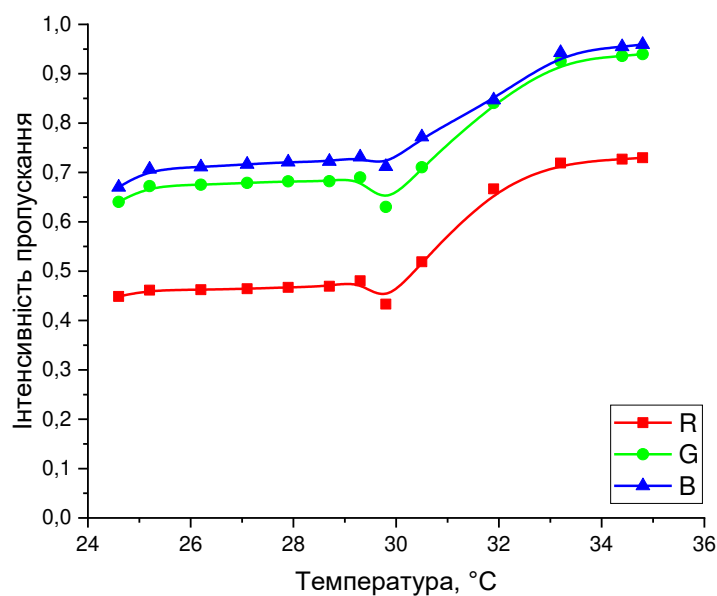
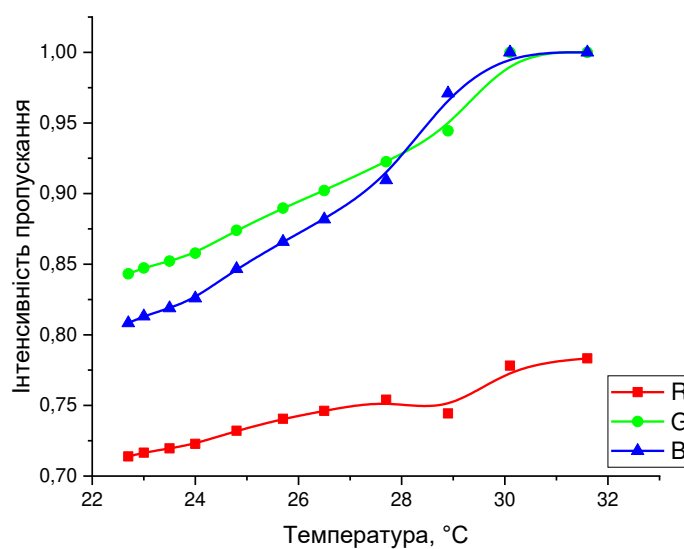


Рис. 2.8 Температурні залежності досліджуваної рідкокристалічної суміші 80% E7 + 20% CB15

В цілому вимірювання температурних характеристик зразків виявились характерично аналогічними змінам, що відбуваються під дією парів ацетону та спиртів. Зокрема можемо спостерігати перехід блакитної фази характерний для цих сумішей.



a)



б)

Рис. 2.9 Температурні залежності досліджуваних рідкокристалічних сумішей E7+CB15. а) 62% E7 + 38% CB15, б) 56% E7 + 44% CB15

Проведене дослідження дозволило серед наявних зразків рідкокристалічних сумішей виокремити дві, зокрема 62% E7 + 38% CB15, та 56% E7 + 44% CB15, що задовольняють поставленим умовам для використання в якості чутливих елементів рідкокристалічних оптичних сенсорів. На основі вибраних сумішей, в майбутньому, можлива розробка цілого ряду оптичних рідкокристалічних сенсорів газів, а також температури для використання на виробництвах, в медицині та біології. Вимірювання демонструють добре прогнозовані залежності та чіткі критерії вибору, виходячи з яких можна спростити вибір оптимальних рідкокристалічних сумішей в подальших дослідженнях.

Висновки до другого розділу

Проводячи синтез необхідних рідкокристалічних сполук, отримано декілька перспективних до використання, в якості чутливих елементів газових сенсорів, зразків. Рідкокристалічні суміші на основі нематичної суміші E7 та холестеричної домішки CB15 продемонстрували можливості взаємодії з органічними речовинами, зокрема чутливість до парів спиртів та ацетону. Серед синтезованих різних вагових концентрацій сумішей, найкраще себе проявили два зразки, що відповідають необхідній температурній стабільності, з початком перехідного процесу при - 62% E7 + 38% CB15 – 27 °C, та 56% E7 + 44% - 24 °C. Ще один зразок, 80% E7 + 20% CB15, має порогову температуру початку фазового переходу в ізотропний стан 35°C, проте не проявляє чутливості до взаємодії з речовинами.

Спектральні характеристики, зокрема максимуми поглинання, лежать у видимому діапазоні спектру. Для сумішей 56% E7 + 44% CB15 – 510-540 нм, 62% E7 + 38% CB15 – 590-640 нм, 50% E7 + 50% CB15 – 430-480 нм. Це дозволяє застосовувати світлодіод, або світлодіодні масиви для взаємодії з чутливим елементом в якості джерела випромінювання.

Досліджені рідкокристалічні суміші можуть модифікуватися для проведення подальших досліджень. Серед перспективних ідей застосування вуглецевих нанотрубок для збільшення адсорбції речовини чутливим елементом,

та можливість виявляти неорганічні сполуки, з молекулами малих розмірів. А також модифікація рідкокристалічних структур наночастинками золота, для досягнення довшого інтервалу існування блакитної фази, та збільшення чутливості та порогових значень виявлення ацетону та спиртів.

РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПАРІВ СПИРТІВ І АЦЕТОНУ НА СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ РІДКОКРИСТАЛІЧНИХ СУМІШЕЙ ТА ПЕРЕХІД У БЛАКИТНУ ФАЗУ

3.1 Дослідження механізмів впливу досліджуваних речовин на спектральні характеристики рідкокристалічних сумішей

Оптичні сенсори газів на основі рідкокристалічних чутливих елементів на сьогодні є перспективними компактними рішеннями для визначення концентрацій газів та речовин-маркерів в газових сумішах [86]. Зараз основним методом визначення концентрацій для таких речовин в газових сумішах є мас-спектрометрія. Вона потребує для проведення вимірювань наявності кваліфікованого персоналу для обслуговування установок, крім того є часозатратною. Перспективним напрямком для застосування оптичних сенсорів з рідкокристалічними чутливими елементами може стати медицина, відповідно і речовини-маркери повинні бути пов'язаними з тією чи іншою зміною стану організму людини [87-90].

Речовиною-маркером для хвороби може слугувати практично будь-яка речовина, що виникає поза нормальним станом організму людини, має відношення до протікання певної хвороби чи патології, а також може бути виявленою сучасними технічними засобами [91-93].

Ацетон є одним з найбільш помітних і простих у визначенні маркерів, що може міститися в газовій суміші видиху людини, та вказувати на порушення в роботі організму, зокрема на цукровий діабет [94-96]. За наявності в людини цукрового діабету надлишок ацетону виробляється за рахунок окиснення жирних кислот [97, 98]. 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 [99-101]. Для використання такої можливості розроблено рідкокристалічний чутливий елемент, що дозволяє виявляти пари ацетону. На

сьогодні проведено достатньо велику кількість досліджень по взаємодії рідкокристалічних чутливих елементів з парами ацетону [102,103].

В роботах [104-107] розроблена серія сенсорів активною речовиною яких є рідкокристалічні суміші. В основу роботи таких сенсорів покладена зміна довжини хвилі пропускання в залежності від концентрації аналіту і саме цей ефект властиво використовувати для виявлення необхідних речовин. В огляді [86] наведено широкий спектр оптичних сенсорів на основі рідкокристалічних речовин. Такі сенсори високочутливі, однак можуть проявляти перехресну чутливість до молекул подібної структури. На основі запропонованого рідкокристалічного чутливого елемента можна побудувати сенсор схожий за структурою.

При проведенні минулих досліджень з взаємодії холестерико-нематичної рідкокристалічної суші з парами ацетону вдалося зафіксувати реакцію сенсора на присутність речовини. 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 [104].

Розроблений чутливий елемент представляє собою рідкокристалічну комірку на основі суміші нематику E7 та холестеричної домішки CB15, процес синтезу якої описано в розділі 2. 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. Хіральна 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 [3].

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 [85]. Враховуючи, що домішка не оптично активна і не взаємодіє хімічно з матрицею.

$$p^{-1} = p_0^{-1}(1-w) + k_p w(1-w) + p_d^{-1} w \quad (3.1)$$

Детальний опис впливу абсорбованої пари ацетону на крок холестеричної спіралі розглянуто в роботі [85].

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 [3].

На першому етапі коли парів ацетону абсорбовано мало, і його кількості недостатньо для досягнення ізотропного переходу за формулою [3]:

$$v = v_0(1-w) + k_v w(1-w) + v_d w \quad (3.2)$$

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

Це описується формулами :

$$\Delta p^{-1} = \left(\gamma T \frac{\partial p_0^{-1}}{\partial T} - p_0^{-1} + k_p \right) w - \left(\gamma T \frac{\partial p_0^{-1}}{\partial T} + 2k_p \right) \frac{w^2}{2} \quad (3.3)$$

$$\Delta p = \gamma T \frac{\partial p}{\partial T} w \quad (3.4)$$

Якщо ми не досягнемо ізотропного переходу, то поступово, після ізоляції системи від впливу парів ацетону, первісне значення p (λ_{\max}) повинно відновитися. Цей процес покладено в основу роботи рідкокристалічного сенсора [3].

Загальний принцип роботи полягає в пропусканні світла з випромінювального елемента через рідкокристалічний чутливий елемент, який під дією речовини-маркера поступово здійснює перехід в ізотропний стан. Відповідну зміну інтенсивності пропускання чутливого елемента реєструє приймальний модуль з фотодіодами. Використаний для тестування комірок 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. 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 та в процесі цього виявили перехід блакитної фази для синтезованих рідкокристалічних комірок [3].

3.2 Вплив парів ацетону $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ на спектральні характеристики рідкокристалічних сумішей E7 та CB15

Дослідження впливу парів ацетону проводились за наступною методикою. Рідкокристалічний матеріал нанесений на скляну підкладку, що представляє собою чутливий елемент, при кімнатній температурі розташовувався в замкнутому об'ємі в атмосфері парів ацетону в режимі насиченої пари.

Під дією парів ацетону міняється спектр пропускання рідкокристалічної суміші, що проявлялося у зміні вимірюваних значень інтенсивності пропускання на R,G та B-лініях. В більшості робіт з детектування парів хімічних речовин за допомогою рідкокристалічних сенсорів використовують зміну інтенсивності або смуги селективного відбивання, вимірювану або після досягнення рівноваги в системі, або через певний фіксований час від початку експозиції, і майже не приділяється уваги деталям кінетики процесу. В наших експериментах, навпаки, ми не очікували досягнення рівноваги, а фіксували зміни інтенсивності пропускання з часом. Тому отримувані нами результати відображають кінетику

абсорбції молекул пари з поступовим збільшенням їх концентрації в рідкокристалічній матриці. Відповідно, зростання концентрації абсорбованої речовини (ацетону) призводить до зменшення параметру орієнтаційного порядку і подальшого переходу в ізотропну фазу (аналогічно тому, як це відбувається при підвищенні температури [108]).

Швидкість абсорбції визначається низкою факторів, пов'язаних як з характеристиками матриці та аналіту, так і з умовами проведення експерименту. Розглядаємо інтерфейс між двома фазами – повітря, що містить пару речовини з концентрацією X , та шар рідкого кристалу, що містить абсорбовані молекули цієї речовини в концентрації C . До початку експозиції $C = 0$, після досягнення насичення – $C = C_s$. Концентрацію пари вважаємо достатньо великою або підтримуваною постійно ($X = X_0$); мала товщина шару РК дозволяє вважати розподіл абсорбованих молекул достатньо однорідним (в іншому випадку ми спостерігали б істотне розмиття піків селективного відбивання). Ймовірність переходу молекули з газової фази до конденсованої визначається функцією Ейнштейна:

$$P_{ij} = K \exp(-W_{ij}/kT), \quad (3.5)$$

де W_{ij} – оборотна робота (функція Гіббса), необхідна для такого переходу. Подальші припущення і перетворення [109] призводять, для конкретної ситуації абсорбції рідкою фазою, до виразу

$$W_{gl} = kT \ln(C/X_0 \cdot C_s), \quad (3.6)$$

і остаточно, у першому наближенні, до швидкості абсорбції у вигляді

$$j = K(C_s - C), \quad (3.7)$$

де K є складною функцією парціального тиску пари, розмірів абсорбованих молекул, константи закону Генрі тощо. Тобто, абсорбція молекул пари відбувається з поступово зменшуваною швидкістю доти, поки в системі не встановиться рівновага, тобто, подальша експозиція не призводитиме до змін в реєстрованому спектрі пропускання.

Для першого дослідження використовуємо рідкокристалічну комірку з ваговими концентраціями складових 62% E7 + 38% CB15 та об'єм ацетону 0,1 мл, що відповідає 60 ppm концентрації для внутрішнього об'єму тестового сенду-сенсора. Виходячи з даних продемонстрованих на рисунку 3.1 можемо стверджувати, що суміш 62% E7 + 38% CB15 відповідно реагує з ацетоном. Незалежно від температури відбувається поступовий розтягнутий в часі фазовий перехід, з проявами переходу в блакитну фазу через 180-190 с після початку вимірювань. Подальші вимірювання продемонстрували зменшення часу переходу в ізотропний стан при збільшенні концентрації аналіту в об'ємі сенсора, що продемонстровано на рис. 3.2. Дещо швидшу взаємодію навіть з невеликими концентраціями речовин демонструє суміш 56% E7 + 44% CB15.

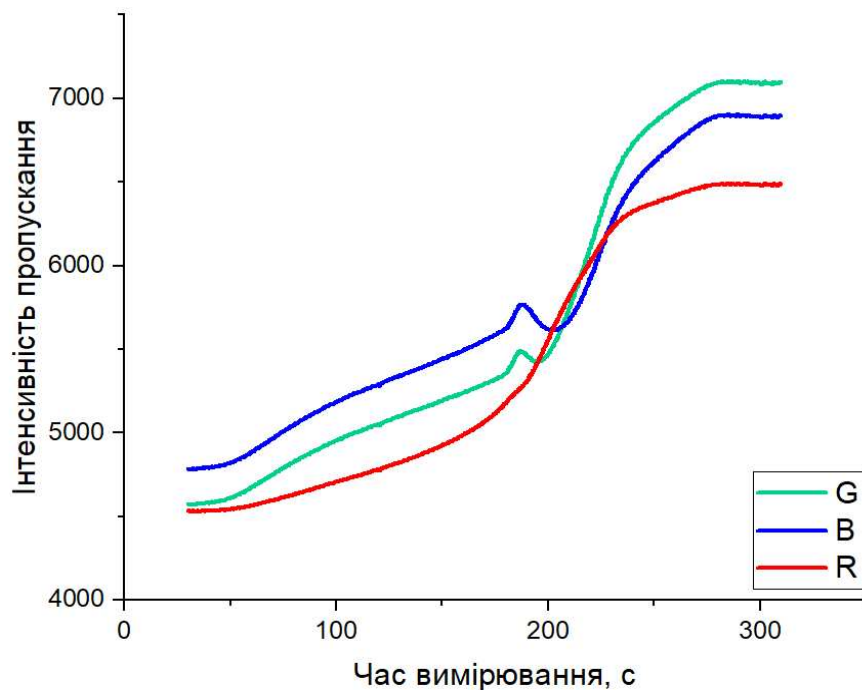


Рис. 3.1 Залежність інтенсивності пропускання від часу при концентрації ацетону 0.1 мл (60 ppm)

Отримані графіки залежностей чітко відображають перехідні процеси розтягнуті в часі, на відміну від результатів в роботах [89,90]. На рис. 3.1 можна спостерігати зміну інтенсивності пропускання для трьох спектральних складових під парів ацетону, концентрацією 60 ppm. Максимальні значення

інтенсивностей пропускання досягаються через 5 хвилин проведення вимірювання, де рідкокристалічна суміш повністю переходить в ізотропний стан [3].

Криві зміни спектральних характеристик на рис. 3.2 відображають вимірювання зміни інтенсивності пропускання рідкокристалічного елементу при введенні в об'єм тестового стенду сенсора 0,2 мл ацетону, що відповідає концентрації парів ацетону близько 120 ppm. При порівнянні з попереднім вимірюванням, варто відзначити аналогічну характеристичну поведінку зміни інтенсивності всіх спектральних складових, а також зниження часу, що необхідний для досягнення ізотропного стану на 25-30%. В цьому досліді пікові значення пропускання та відповідно перехід в ізотропний стан рідкокристалічної комірки досягаються за 3 хвилини вимірювань.

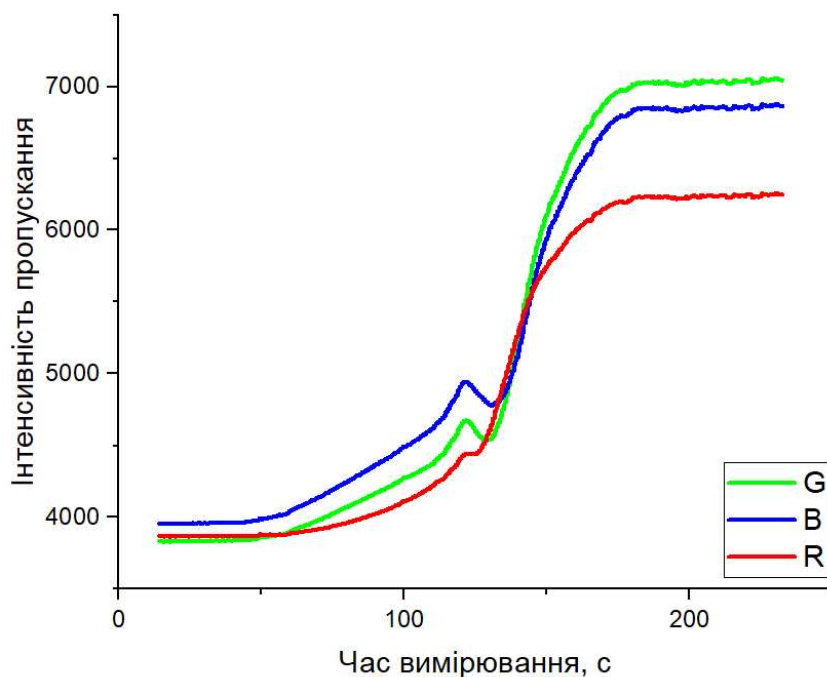


Рис. 3.2 Залежність інтенсивності пропускання від часу при концентрації ацетону 0.2 мл (120 ppm)

Третій дослід з взаємодії рідкокристалічного чутливого елементу та парів ацетону проведено при концентрації ацетону близько 240 ppm, що відповідає 0.4 мл введеного ацетону в об'єм сенсора, отриманий графік продемонстровано на

рис. 3.3. 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. Час переходу чутливого елементу в ізотропний стан скоротився на 60% відносно першого досліду на 30% відносно другого вимірювання. Якщо порівнювати час необхідний для початку переходу блакитної фази для трьох вимірювань, можемо стверджувати, що він, як і тривалість існування самої блакитної фази, співвідносяться аналогічно, як і для загальних тривалостей переходу в ізотропний стан.

На основі проведених вимірювань побудовано графік залежності часу переходу рідкокристалічної суміші в ізотропний стан від концентрації ацетону (рис. 3.4). Відповідно, при збільшенні концентрації ацетону, час необхідний на перехід в ізотропний стан зменшується [3].

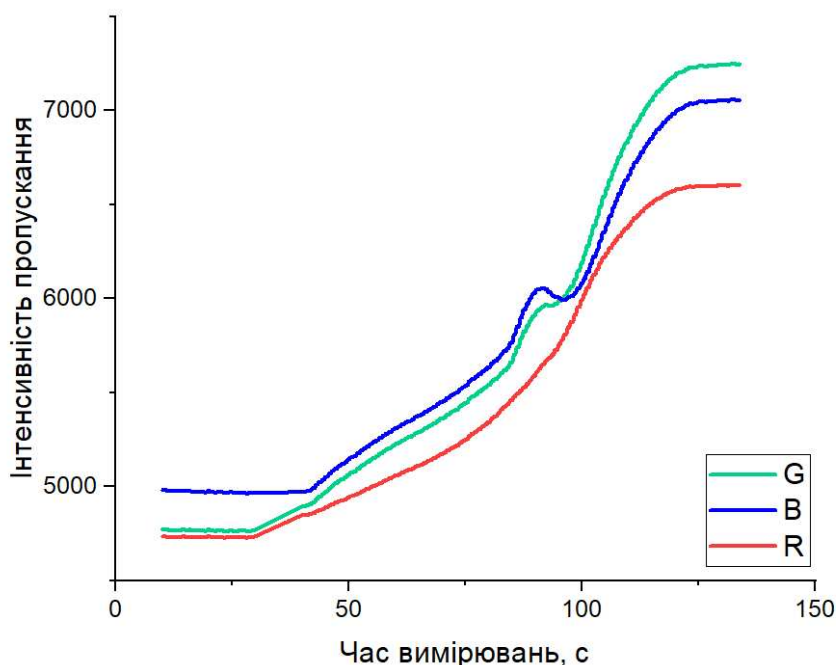


Рис. 3.3 Залежність інтенсивності пропускання від часу при концентрації ацетону 0.4 мл (240 ppm)

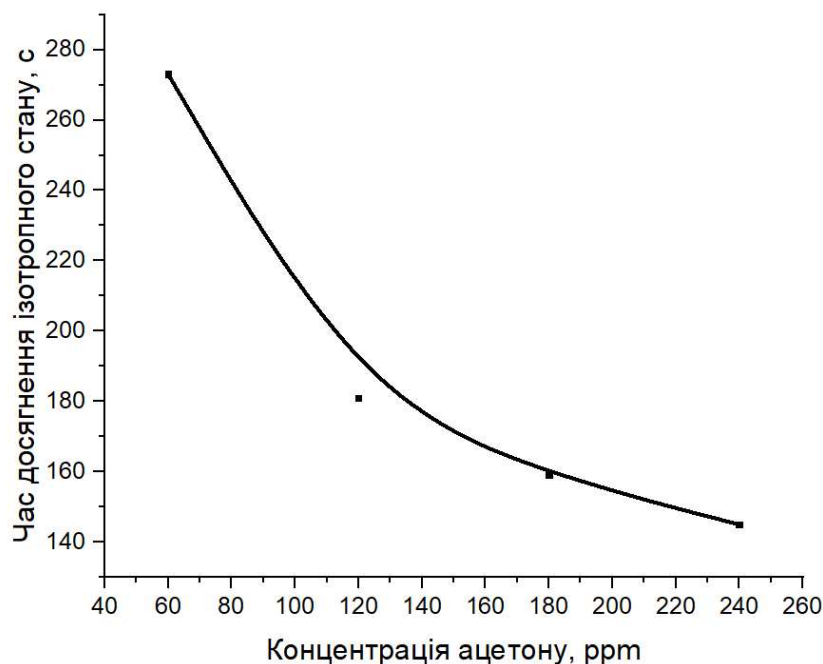


Рис. 3.4 Залежність часу переходу в ізотропний стан від концентрації ацетону

На основі проведених вимірювань побудовано графік залежності часу переходу рідкокристалічної суміші в ізотропний стан від концентрації ацетону (рис. 3.4). Відповідно, при збільшенні концентрації ацетону, час необхідний на перехід в ізотропний стан зменшується [3].

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. [3]

Для наглядності порівняння процесів фазових переходів рідкокристалічного чутливого елементу на рис. 3.5 приведено графіки для кожного з трьох каналів вимірювань для трьох основних концентрацій ацетону – 60, 120 та 240 ppm. Ще однією особливістю, що найкраще проявляється на цих графіках є збільшення «глибини» блакитної фази при зсуві в синю сторону спектру.

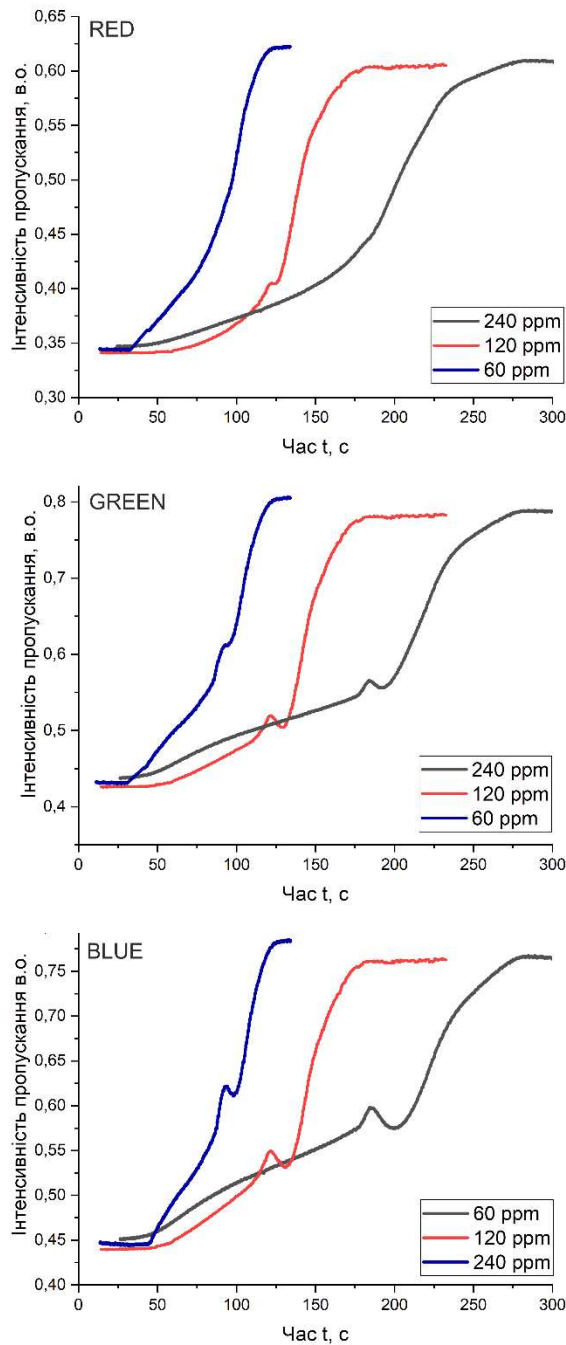


Рис. 3.5 Порівняння процесів фазових переходів чутливого елемента при взаємодії з різними концентраціями ацетону

3.3 Вплив парів метилового (CH_3OH), етилового ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), та ізопропілового ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$) спиртів на спектральні характеристики рідкокристалічних сумішей E7 та CB15

Так само як для визначення взаємодії чутливого рідкокристалічного елемента сенсора з ацетоном, проводимо дослідження впливу трьох видів

спиртів. В проведеному дослідженні чутливий елемент оптичного сенсора аналогічно представляє собою рідкокристалічну холестерико-нематичну суміш, що складається з нематичного рідкого кристалу E7 та активної домішки CB15 [4]. 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, як описано в розділі 2.

Визначення наявності та концентрації парів спиртів в досліджуваному об'ємі ґрунтується на зміні оптичних властивостей рідкокристалічної суміші під дією аналіту [4].

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 та описується аналогічними формулами з розділу 3.1.

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 [110, 111]. Так, в даній роботі в якості досліджуваних речовин представлені одноатомні спирти – метиловий (CH_3OH), етиловий ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) та ізопропіловий ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$) [4].

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 [112, 113].

Процес зміни оптичних характеристик рідкокристалічної суміші під дією спиртів ґрунтується на зміні кроку холестеричної спіралі. Подальший принцип взаємодії спиртів з рідкокристалічною сумішшю аналогічний, взаємодії з

ацетоном[85]. 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 [114-116]. 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 [4].

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 [117, 90, 91]. Ці зміни приймаємо за аналітичний критерій дії спиртів.

В даному випадку для проведення дослідження знімаємо три спекральні 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 [4].

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 3.6, 3.7 чітко візуалізують перехідні процеси, що відбуваються в чутливому елементі. Три досліджувані спирти, за кімнатної температури 20 С° продемонстрували різну базову чутливість до взаємодії з рідкокристалічним елементом. Найкраще провокує початку переходу в ізотропний стан для рідкокристалічної комірки ізопропиловий спирт. На 50% слабшу взаємодію демонструє етиловий спирт. А метиловий з коміркою реагує дуже слабо. Така різниця в взаємодії, може компенсуватися нагрівом та збільшенням безпосередньо кількості насиченої пари спирту в об'ємі сенсора.

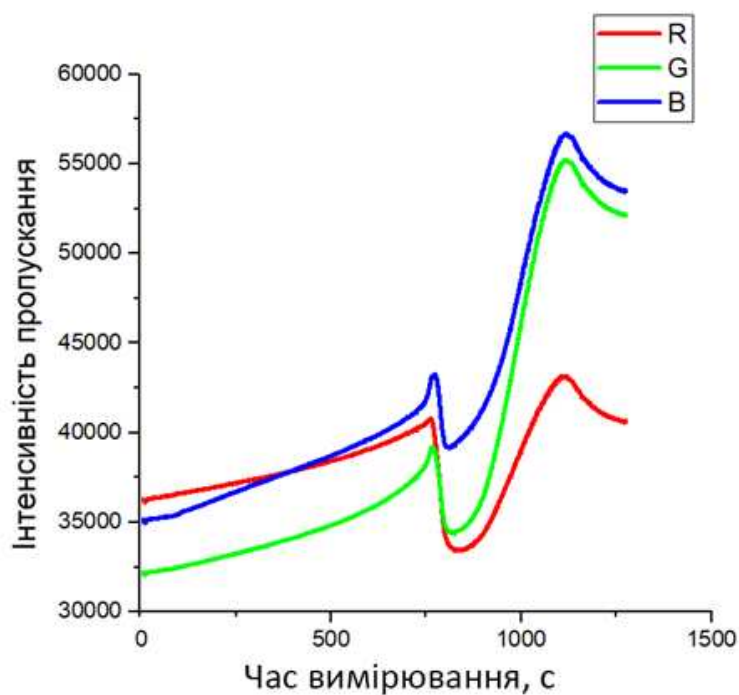


Рис. 3.6 Крива зміни інтенсивності пропускання рідкокристалічного чутливого елемента під дією етанолу з концентрацією 0,5 (60 ppm) мл.

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 зворотного процесу та, відповідно, переходу чутливого елемента в початковий стан [4].

Зворотній процес, - регенерація рідкокристалічної комірки, подібний до процесу, що виникає при переході в ізотропний стан але є зворотнім. Основною особливістю зворотного фазового переходу для даної суміші є відсутність «стрибка» що позначає перехід комірки в блакитну фазу рідкокристалічної

речовини. Загальний графік та опис регенерації комірки описано в наступному підрозділі.

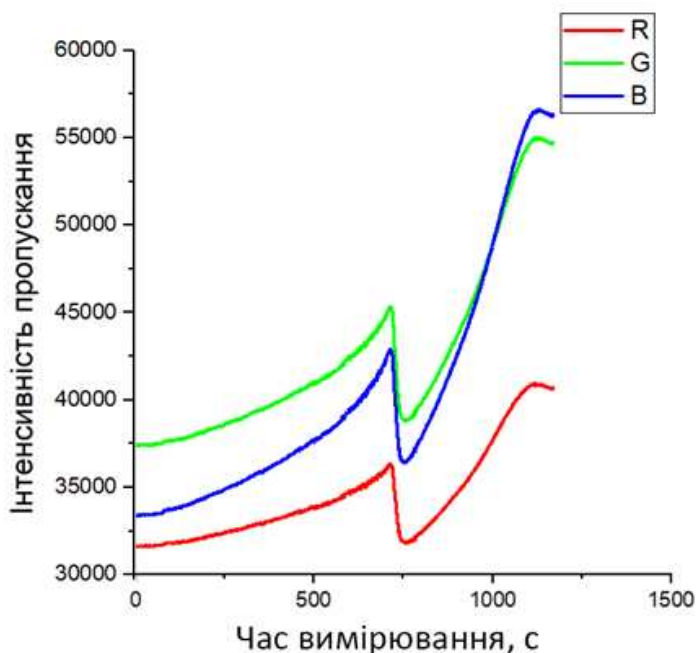


Рис. 3.7 Крива зміни інтенсивностей пропускання для чутливого рідкокристалічного елементу під дією етанолу з концентрацією (120 ppm) 1 мл.

Для відображеного на рис. 3.7 досліді 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.

Взаємодія з метиловим спиртом, як видно на рис.3.8, є значно слабшою – незважаючи на більшу концентрацію (2 мл), реєстровані зміни інтенсивності пропускання істотно менші, і ознак зміни фазового стану не спостерігається.

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 дослідженні складала 0,5 (рис. 3.9) та 1 мл (рис. 3.10)

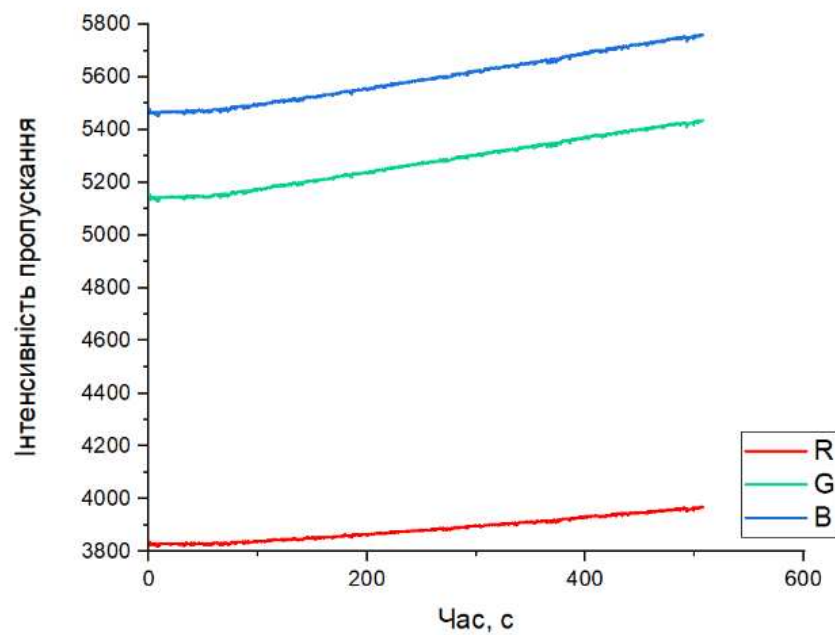


Рис. 3.8 Графік зміни інтенсивностей пропускання рідкокристалічного чутливого елементу при взаємодії з парами метилового спирту, концентрацією 2 мл.

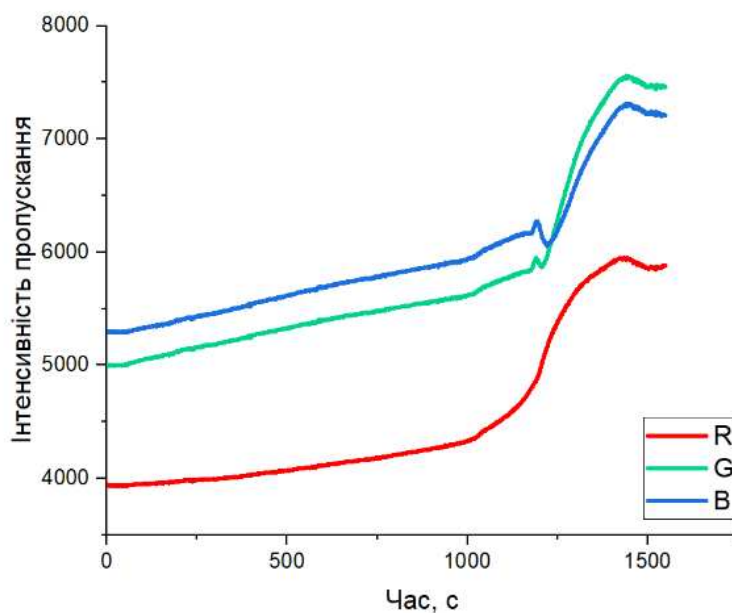


Рис. 3.9 Графік переходу в ізотропний стан чутливого рідкокристалічного елементу під дією суміші метилового та ізопропилового спиртів з концентрацією 0.5(60 ppm) мл.

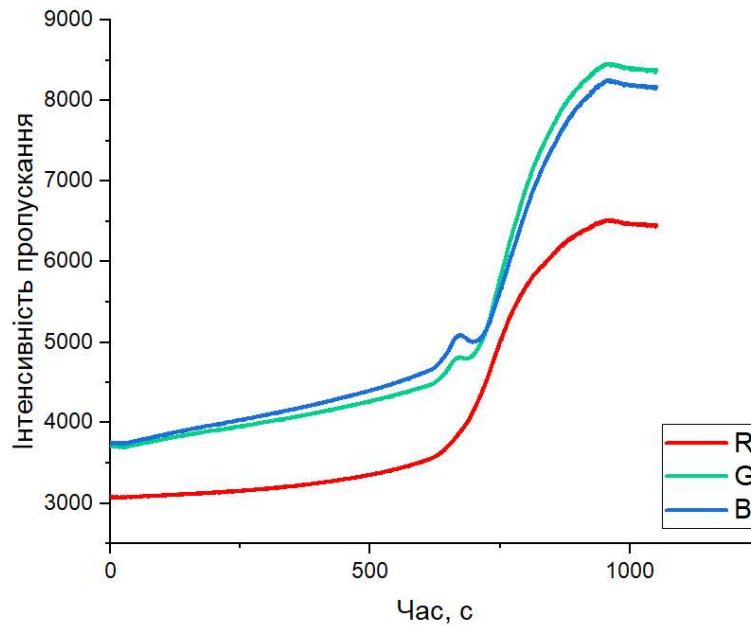


Рис. 3.10 Графік переходу в ізотропний стан чутливого рідкокристалічного елемента під дією суміші метилового та ізопропілового спиртів з концентрацією 1 мл (120 ppm).

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

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 гіршу чутливість, ніж при взаємодії з ацетоном. Порівнюючи навіть 0.1 мл ацетону на об'єм тестового сенсора та 1 мл суміші етилового та ізопропілового спиртів (при умові що концентрація парів речовин в обох випадках близько 60 ppm), суміш останніх реагує з рідкокристалічною коміркою в 3 рази повільніше [4].

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 елемента при досягненні критичної концентрації речовини аналіту, ми вже в другій серії експериментів отримали чітку реакцію розтягнуту в часі, з характерними точками [4].

Крім цього, отримані результати дуже схожі на прояв, «блакитної фази» використаної рідкокристалічної суміші [118-120], а саме мова йде про характерну форму графіків з коротким різким зниженням інтенсивностей пропускання та відновленням, вже під час основного фазового переходу. 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 [121]. 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.

3.4 Дослідження процесу відновлення рідкокристалічного чутливого елемента на основі суміші E7 та CB15 після взаємодії з ацетоном та спиртами

Як і пряме фазове перетворення для рідкокристалічної комірки при взаємодії з ацетоном та спиртами мають схожий вигляд, та загальні характеристичні точки, так і зворотній фазовий перехід.

Він характеризується зниженням загальної концентрації парів ацетону або спиртів в об'ємі сенсора та зниженню кількості молекул що безпосередньо взаємодіють з рідкокристалічною коміркою.

Для графічного представлення зворотного переходу використано графік взаємодії ацетону та рідкокристалічної комірки з ваговими концентраціями 56% E7 та 44% CB15 (рис. 3.11). Можемо спостерігати швидкий прямий фазовий

перехід з проявами блакитної фази, довгий пік насичення, та відповідно перебування комірки в ізотропному стані, та зворотній перехід. Зворотній перехід аналогічний по часу прямому, для даної концентрації ацетону 90 секунд, проте з відсутністю прояву блакитної фази. Для оптимального використання чутливого елементу необхідно додатково обміркувати можливі рішення по пришвидшенню часу регенерації комірки. Можливо за рахунок покращення властивостей рідкокристалічної суміші або за рахунок наявності додаткової активної вентиляції в середовищі сенсора, для пришвидшення процесів випаровування речовин аналітів.

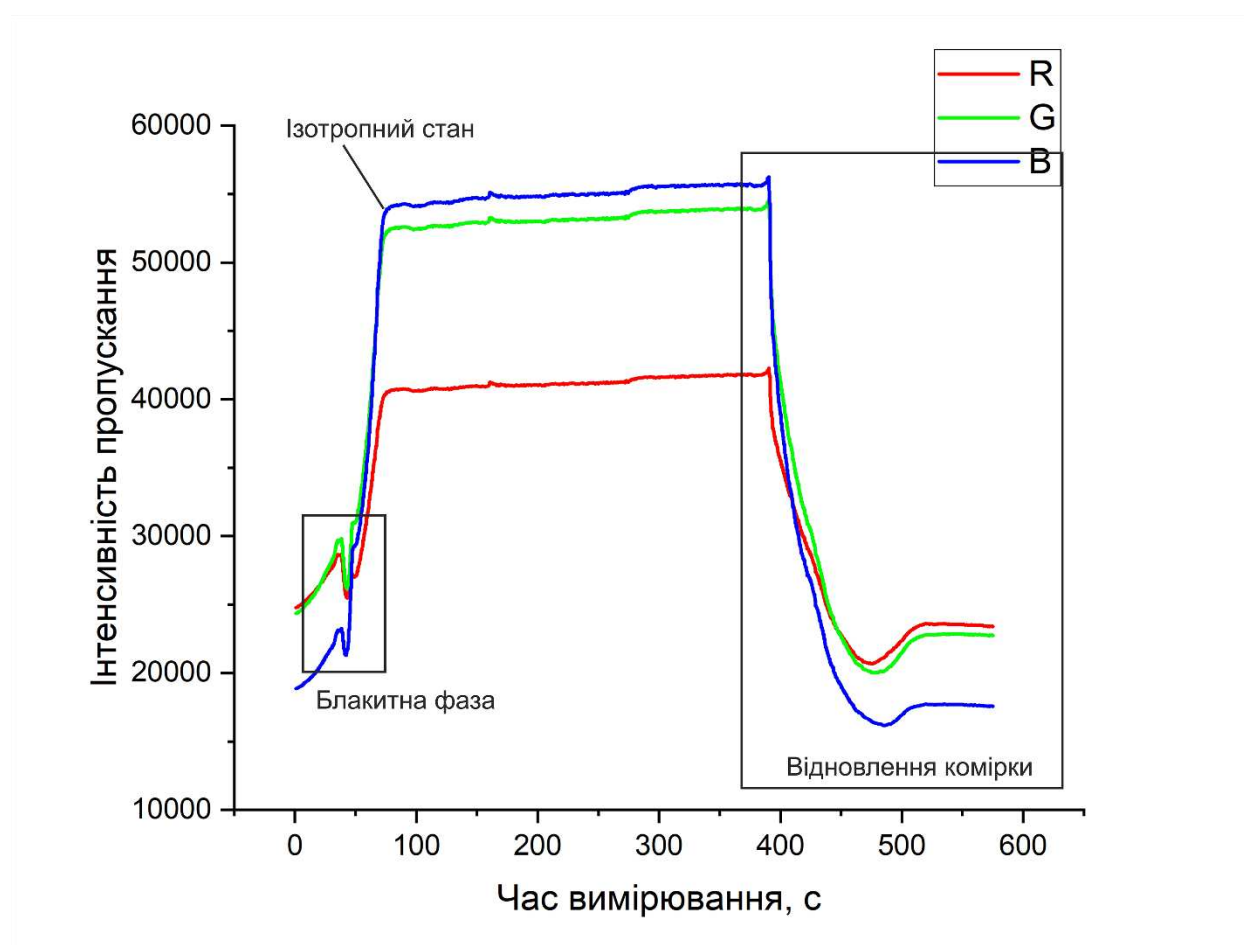


Рис. 3. 11 Процес регенерації рідкокристалічного чутливого елементу (зворотній фазовий перехід) для суміші 56% E7 та 44% CB15 після дії ацетону з концентрації 240 ppm.

3.5 Індукована блакитна фаза холестерико-нематичних сумішей E7 та CB15 під дією парів ацетону та спиртів

Для рідких кристалів характерне подвійне променезаломлення (двозаломлення), оскільки вони мають оптичну анізотропію. Однак деякі рідкокристалічні суміші, зокрема в кубічній та блакитних фазах, проявляють оптичну ізотропію. Кубічні рідкокристалічні фази з репрезентативними тривимірними впорядкованими супрамолекулярними структурами, такими як взаємопроникаючі мережі та сфероїди, поширені в ліотропних рідких кристалах, і існують у деяких термотропних рідких кристалах з амфіфільністю [122].

Серед інших представлені також холестерична та смектична блакитні фази. Холестеричні блакитні фази, становлять особливий інтерес, оскільки вони мають рідку решітку, структура якої стабілізується викривленнями та дефектами решітки. Зазвичай блакитні фази існують у вузькому діапазоні температур (менше 2 К) між ізотропною рідиною та хіральною нематичною фазою. Блакитні фази складаються з подвійних закручених циліндрів, та поділяються на три категорії в залежності від просторової структури циліндрів: блакитна фаза I (BPI), блакитна фаза II (BPII) і блакитна фаза III (BPIII)(детальна структура представлена в розділі 1). Перший та другий тип блакитної фази мають високовпорядковану кубічну структуру. Кубічні блакитні фази активно досліджувалися до 1989 року і були добре вивчені [123, 124].

В той же час, на сьогодні структура блакитної фази третього типу до кінця не розкрита. Відомо, що вона дуже схожу симетрію до ізотропної рідкокристалічної фази. Серед детальних оглядів блакитних фаз варто виділити наступні [125, 57].

З огляду на вищенаведені дані, що свідчать про можливість застосування блакитних фаз для детектування парів органічних речовин, метою цієї роботи було використання РК-композицій, в яких можливе утворення блакитних фаз (BP) у певному температурному діапазоні. В розділі вище було відзначено наявність певних аномалій в зміні інтенсивності пропускання окремих

кольорових ліній при температурах, коли холестерична фаза певних сумішей переходила в блакитну фазу (BP). Детальний аналіз фізико-хімічних механізмів такої поведінки продемонстровано в наступному підрозділі, де на основі низки порівняльних експериментів показано еквівалентність дії летючих органічних речовин, абсорбованих рідкокристалічною (РК) фазою, та тих самих речовин, внесених в РК-композицію в якості домішки.

Для виявлення парів ацетону в дослідженні використовувалася холестерико-нематична суміш нематика E7 та холестеричної домішки CB15. Концентрації холестеричної домішки в суміші складала 38%. Температурні характеристики даної суміші демонструють перехід в ізотропний стан при температурі близько 34-36 градусів Цельсія, тому при кімнатній температурі, близько 20 градусів, перехід не відбувається. У процесі дослідження підготовлену суміш наносили на спектрально прозоре скло, що поміщалося в закриту ємність з фотовипромінювачем та фотоприймачем, а також ємністю з ацетоном. В результаті випаровування ацетону його концентрація в закритому об'ємі з часом зростала, що сприяло переходу рідкокристалічної комірки в ізотропний стан. Попередня мета дослідження полягала в визначенні часових залежностей для перевірки можливостей створення сенсора ацетону на основі рідкокристалічної комірки. В результаті експерименту виявлено прояв блакитної фази для даної рідкокристалічної суміші, при її переході в ізотропний стан під дією ацетону. Додатково проведено вимірювання температурних залежностей, переходу в ізотропний стан, що також демонструють аналогічний фазовий перехід.

Для виявлення залежностей між концентрацією парів ацетону в ємності тестувального приладу та часом прояву блакитної фази рідкокристалічної комірки побудовано додаткові графіки. Дані графіки відображають залежності напівширини часового прояву блакитної фази, для вимірюваної блакитної складової спектру, від концентрації ацетону. Серед вимірюваних концентрацій 0,4 мл (240 ppm), 0,2 мл (120 ppm), 0,1 мл (60 ppm).

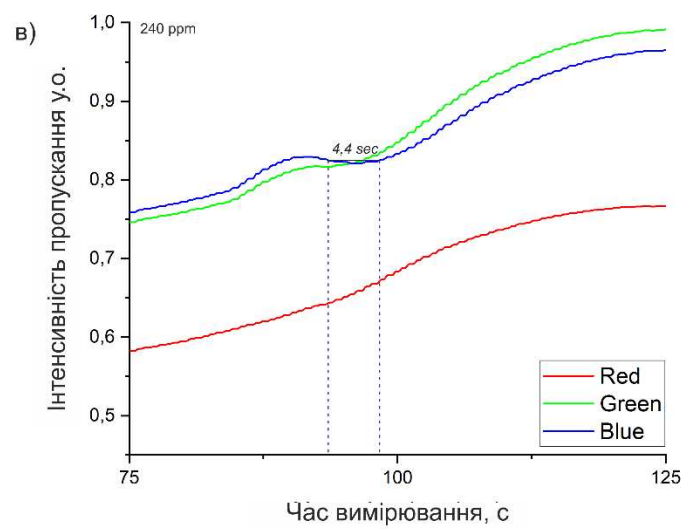
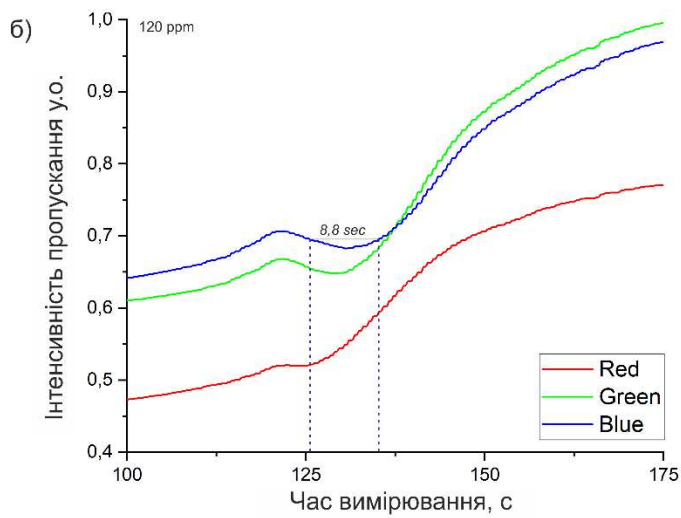
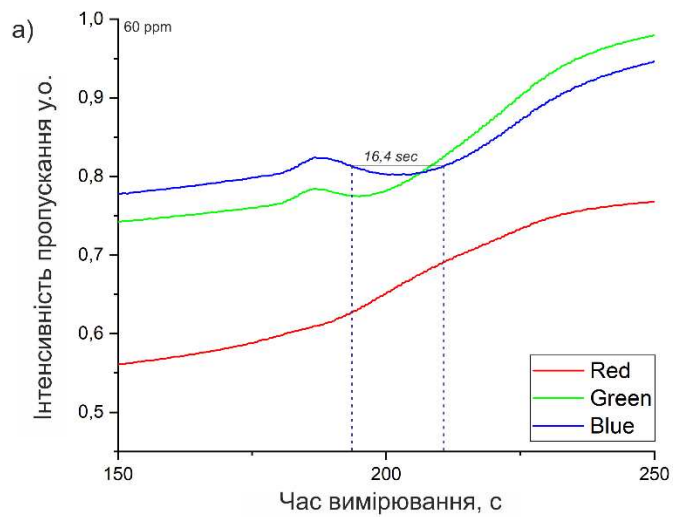


Рис. 3.12 Графіки залежностей напівширини існування блакитної фази, зі збільшенням концентрації ацетону в вимірювальній ємності, 240ppm (а), 120ppm (б), 60ppm (в).

Процес виявлення фазового переходу блакитної фази відбувається за сталої температури, - 20 градусів Цельсія. Ацетон що введений в ємність з розміщеною рідкокристалічною коміркою поступово випаровується, що збільшує концентрацію парів ацетону в замкненому об'ємі. Перехід комірки відбувається поступово, та відповідно до результатів експерименту час переходу залежить від концентрації ацетону. Зокрема можемо стверджувати, що при збільшенні концентрації ацетону з 60 ppm до 120, а потім і до 240 ppm, інтервал існування голубої фази складає 32, 16 та 8 секунд відповідно

Так як аналогічних фазовий перехід відбувається і при зміні температури, використання такої системи в середовищах зі зміною температури може давати хибні показники. Зокрема при збільшенні температури навколишнього середовища, швидкість переходу в ізотропний стан буде вищою, ніж при тій же концентрації ацетону, та стабільній температурі.

Пряма залежність між концентрацією парів ацетону та тривалістю фазового переходу використаної комірки, дозволяє допускати можливість використання такої системи в якості сенсора. Проте базуючись на попередніх роботах, можна стверджувати про наявну перехресну чутливість такої системи і до інших речовин, зокрема спиртів, та деяких інших органічних речовин. За умови допування рідкокристалічної суміші наночастинками золота або вуглецевими нанотрубками, можливе також виявлення деяких неорганічних речовин, попередні дослідження вказуються на чутливість до CO₂, NO.

3.5 Порівняльний аналіз впливу поглинання парів спиртів та ацетону на граничну температуру фазового переходу рідкокристалічної суміші E7 та CB15

Температури фазових переходів при нагріванні та охолодженні для холестеричних сумішей, що містять різні концентрації домішки CB15 та спиртів, досліджувалися за допомогою термостатованого нагрівача з терморегулятором (ТОВ «МікРа», Україна) та платиного термометра опору. Точність вимірювання температури складала $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. В нагрівачі рідкокристалічна комірка

приєднана до поляризаційного оптичного мікроскопа Biolar PI, оснащеного цифровою відеокамерою ScienceLab T100 (Китай). При досягненні відповідних температур відбувалися фазові переходи між нематичним станом, блакитною фазою та ізотропним станом і спостерігалися відповідні зміни в текстурах РК комірки.

Для перевірки валідності методики проведення експерименту з етанолом, як описано в попередньому розділі, потрібно враховувати процес можливого випаровування спиртів в умовах вимірювань. Для проведення оцінки, було здійснено серію паралельних модельних експериментів, у яких процеси випаровування спиртів з тонкого шару LC були досліджені за допомогою термогравіметричного аналізу (TGA). У цих експериментах використано одну з складових суміші E7, - нематик 5CB (Завод хімічних реактивів, Харків, Україна) як рідкокристалічну речовину, хімічно подібну до суміші, що складається з нематика E7 та холестеричної домішки CB15, та суміші ефірів холестерину S3, що містить 85 мас. % холестерилнонаноату і 15 мас. % холестерилбутирату (для порівняння 5CB з іншою системою LC, утвореною речовинами істотно іншої хімічної природи).

В моделюючих експериментах використано дві різні процедури введення етанолу, - з рідкого LEtOH (1) або з газоподібного «pEtOH (2) станів.

Згідно з процедурою 1, невелику кількість рідкого кристалу (~ 5 мг) поміщали в тигель з оксиду алюмінію об'ємом 160 пл для формування тонкого шару товщиною близько 0,1 мкм. Крім того, додавали необхідну кількість рідкого етанолу (LEtOH), щоб забезпечити необхідну концентрацію EtOH, і закривали ємність вентильованою кришкою.

В другому варіанті дослідження, тонкий шар рідкого кристалу отримуємо за аналогічною методикою, проте після закриття кришкою, ємність поміщається у камеру з насиченими парами етанолу (1 «pEtOH). Опис схеми камери та процесу насичення такий же, як і для водяної пари, детально описаний у [126].

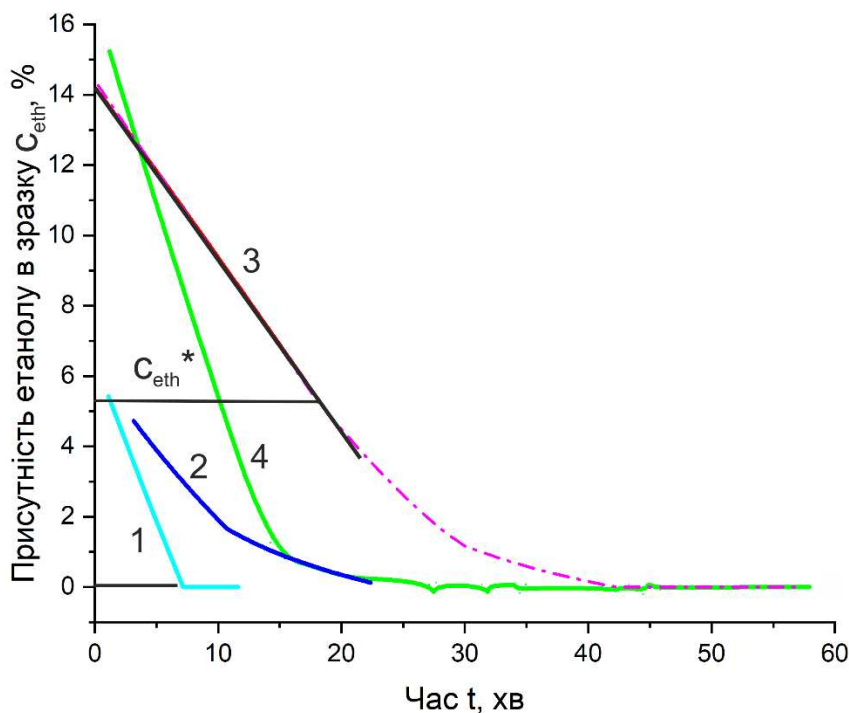


Рис. 3.13. Залежність від часу вмісту етанолу в зразках при постійній температурі (25°C): 1 — етанол; 2 — система 5CB + LEtOH, приготовлена за процедурою 1; 3 — система 5CB + "LEtOH, отримана за процедурою 2; 4 — система S3 + LEtOH, приготовлена за процедурою I. Горизонтальні суцільні лінії позначають значення c^*_{eth} .

Термогравіметричний аналіз (TGA) проводився одразу після додавання EtOH для зразків, отриманих за процедурою I (LEtOH), і після 60 годин насичення для зразків, отриманих за процедурою II (l "pEtOH). Дані TGA збирали за допомогою модуля TG 50 термоаналітичної системи Mettler TA 3000 (Швейцарія). Зразок у закритому тиглі поміщали в модуль, а потім інкубували протягом однієї години при 25°C. Вихідні дані TGA отримано як залежність маси зразка, m , від часу інкубації, t .

Щоб порівняти результати, отримані в різних експериментах, дані TGA і DTG були побудовані як функція вмісту EtOH в системі, eth , яка може бути виражена наступним чином:

$$C_{eth} = \frac{m(t)}{(m_0 + m_{LC})} \times 100\% \quad (3.8)$$

де m_0 – початкова маса етанолу; $m(t)$ – маса EtOH у момент часу t ; m_{LC} — вага LC у зразку. Слід зазначити, що для даних по чистому EtOH значення m_{LC} брали таке ж, як і для системи з LC

Результати експериментів TGA щодо поглинання та десорбції EtOH з LC-матриць наведено на рис. 3.13. На першому етапі отримано довідкові дані в «порожньому» експерименті з чистим EtOH, введеним у тигель. Видно, що втрата маси при випаровуванні етанолу є лінійною з часом, і досить швидко досягається нульовий вміст EtOH_{eth} (крива 1). У той же час для 5СВ з низьким eth (початкова маса EtOH в 5СВ була такою ж, як і в холостому експерименті) залежність (крива 2) є істотно нелінійною (експоненціальна апроксимація дає характерний час розпаду $T \sim 9,2$ хв, з коефіцієнтом детермінації $R^2 > 0,999$). У зразку 5СВ з відносно високим вмістом етанолу c_{eth} (крива 3) спостерігаються дві ділянки з різними формами залежності $c_{eth}(t)$, а саме лінійна та експоненціальна ($t \sim 9,7$ хв, $R^2 > 0,999$). Здається природним, що лінійна область відповідає тій частині етанолу, яка не бере участі в сольватації 5СВ, тоді як експоненціальна область просто характеризує EtOH, розчинений у РК. Значення порогової концентрації етанолу (c_{etA}^*) визначали як точку перетину між цими двома областями (див. горизонтальні лінії на рис. 3.123). Як ми могли оцінити, для 5СВ $c_{eth}^* \sim 5\%$. Менш полярні поїдачі холестерину суміш S3 також проявляється двообластна форма $c_{eth}(t)$ (крива 4). Однак поріг, що розділяє лінійну та експоненціальну області, відповідає значно меншому вмісту EtOH ($c_{etA}^* \sim 1,3\%$), що здається цілком природним, оскільки ефіри холестерину (складові S3) мають значно нижчу полярність і спорідненість до етанолу. молекул набагато слабкіше.

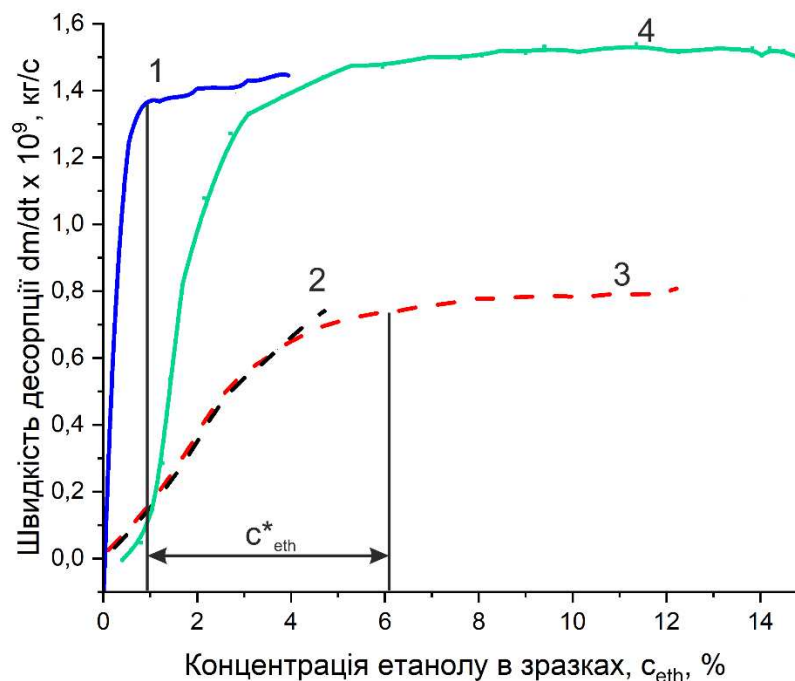


Рис. 3.14 Залежність швидкості десорпції етанолу від вмісту етанолу в зразках. Позначення графіків такі ж, як на рис. 3.13.. Суцільними вертикальними лініями нанесено значення c_{eth}^* .

Значення c_{eth}^* можна також оцінити за даними DTG (рис. 3.14). Чистий етанол характеризується постійною швидкістю випаровування (dm/dt) до $c_{eth} \sim 1$ %. У присутності 5СВ це значення наближається до ~ 6 %. Різниця між цими значеннями становить приблизно 5 %, що добре відповідає оцінці, отриманій за даними TGA. Варто зазначити, що дані DTG доводять, що швидкість випаровування етанолу із сумішею LC-EtOH залежить лише від c_{eth} незалежно від способу введення етанолу (пор. криві 2 і 3). Цей факт також підтверджується аналогічними значеннями t , отриманими з аналізу TGA. Загалом значення dm/dt у лінійній області можна розглядати як певну характеристику сольватації. Дійсно, швидкість випаровування етанолу в низькополярній системі, що містить суміш ефірів холестерину S3, майже така ж, як і для чистого EtOH (пор. криві 1 і 4), що, ймовірно, відображає низьку розчинність ефірів холестерину в етанолі. Водночас dm/dt значно нижчий у системі, що містить 5СВ, що, скоріше за все, пов'язано зі зменшенням енергії взаємодій етанолу при сольватації 5СВ. Слід

також зазначити, що криві 2 і 3, які відповідають системам 5CB-етанол, отриманим за методиками 1 і 2 відповідно, майже ідентичні. Таким чином, дослідження TGA підтверджують, що введення етанолу в матрицю LC у формі рідини або у вигляді абсорбованої пари призводить до утворення подібних систем LC-етанол.

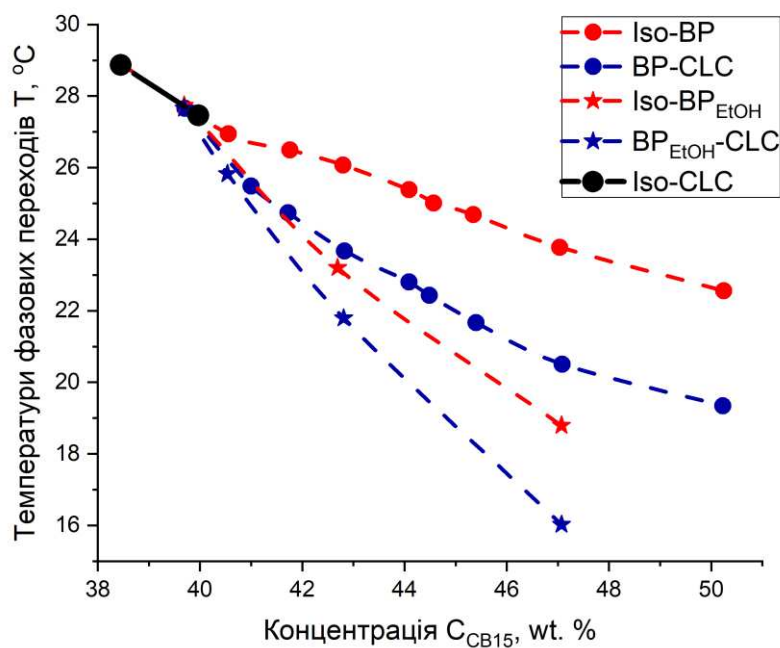


Рис.3.15 Температури фазового переходу в послідовності CLC-BP-Iso як функція концентрації CB15 в нематику E7: до (суцільні сфери) і після (суцільні зірочки) введення етанолу.

На рис. 3.15 представлено ділянку фазової діаграми для суміші LC, що складається з E7 та CB15, для діапазону концентрацій 38-50 мас. % хіральної легуючої домішки. Блакитна фаза (BP) з'являється між холестеричною (CLC) та ізотропною (Iso) фазами вище 38 мас. % CB15 (тобто, коли викликане спіральне скручування стає достатньо сильним). При подальшому збільшенні вмісту CB15 температурний діапазон блакитної фази розширюється до > 2 К при 50 мас. %. Після введення EtOH фазова діаграма була змінена, причому температури фазового переходу CLC-BP і BP-Iso помітно знизилися.

Для двох концентрацій СВ15 (42,7 мас. % і 46,9 мас. %) температури фазових переходів наведено в залежності від концентрації ${}^L\text{EtOH}$, введеної в матрицю ЖК (рис. 3.16, а, б). Концентрація етанолу, введена шляхом змішування (${}^L\text{EtOH}$) або поглинання з пари (${}^{\text{Var}}\text{EtOH}$), може бути оцінена на основі наведеного вище обговорення результатів, представлених на рис. 3.13 і 3.14. Насправді, для аналогічних експериментальних умов існує чітка кореляція між кількістю первинно введеного EtOH і його залишковою концентрацією після визначеного часу. Таким чином, починаючи з температури холестеричної фази суміші, що складається з нематика E7 і хіральної легуючої добавки СВ15 у певному ваговому співвідношенні, і вводячи етанол (наприклад, шляхом поглинання парів (${}^{\text{Var}}\text{EtOH}$), ми переходимо від нематичної до ізотропної через «проміжну» синю фазу (BP).

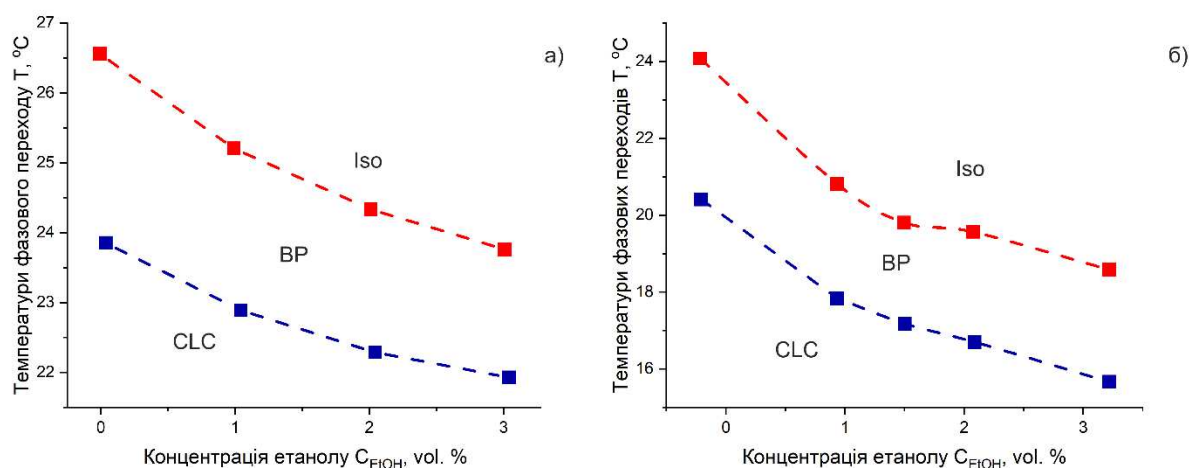


Рис. 3.16 Температури фазових переходів рідкокристалічних систем 57,3% E7 + 42,7% СВ15 (а) та 53% E7 та 47% СВ15 (б) в залежності від концентрації введеного спирту

Можна зробити цілком обґрунтоване припущення, що ці послідовні переходи були причиною аномальних змін оптичного пропускання під дією парів етанолу, відмічених у [4] з подібною ЖК-матрицею.

На основі отриманих результатів можна сформулювати декілька основних моментів дослідження. По-перше, можна стверджувати, що в наших

експериментах ми спостерігали перехід від холестеричної фази до "блакитної" фази LC, індукований дією абсорбованого етанолу. Це відкриває нові можливості для розробки РК-сенсорів летких органічних сполук. Крім того, наші термогравіметричні (TGA) експерименти надають докази того, що фізико-хімічні ефекти летких органічних сполук, поглинених LC з пари, і тих, що вводяться безпосередньо в рідкому стані, по суті, подібні. Також можна стверджувати, що метод TGA, зокрема, у його диференціальному варіанті (DTG), може бути корисним інструментом у дослідженнях багатокомпонентних РК-систем з наноструктурним упорядкуванням.

Висновки до третього розділу

В третьому розділі роботи проведено дослідження взаємодії рідкокристалічних сумішей, що слугують чутливими елементами оптичного сенсора, з парами ацетону ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) та спиртів (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$). Розглянуто процеси абсорбції елементом газів, впливу концентрації ацетону та спиртів на характеристики фазових переходів чутливого елемента, а також механізм впливу таких органічних речовин на зміщення температурного діапазону прояву блакитної фази.

При взаємодії з ацетоном прослідковується чітка залежність при його концентрації в межах 60 ppm, 120 ppm та 240 ppm. Так для рідкокристалічної суміші з співвідношенням компонентів нематичної суміші E7 62% та холестеричної домішки CB15 38%, час переходу в ізотропний стан складає 230 секунд, при цьому через 130 секунд від початку вимірювань відбувається фазовий перехід блакитної фази, тривалістю близько 16,4 секунди. При подальшому збільшенні концентрації ацетону, швидкістю фазового переходу зростає на 25-30%. При цьому при концентрації в 120 ppm ацетону, швидкість переходу відносно першого дослідження збільшується на 25%, а при концентрації в 240 ppm на 60% відносно першого вимірювання. Проміжок існування блакитної фази під час переходу змінюється аналогічно, відповідно з 16 секунд при 60 ppm, 8 секунд при 120 ppm, та 4 секунди при 240 ppm.

Взаємодія чутливого елемента зі спиртами та їх сумішами проходить гірше, через меншу швидкість випаровування, та відповідно меншу абсорбцію спиртів поверхнею чутливого елемента. Трактвані результати для метилового спирту не спостерігаються, навіть при збільшеній концентрації. Результати для етилового, ізопропілового спиртів та їх суміші характеристичної відтворюють результати дослідів з ацетоном. Тривалістю фазових переходів у випадку зі спиртами, для аналогічних концентрацій збільшена на 200-300%. Час регенерації чутливого елемента відповідає часу прямого фазового переходу для всіх дослідів.

Механізм впливу ацетону та спиртів на рідкокристалічну комірку, полягає в зменшенні порогової температури початку переходу в ізотропний стан. Для суміші E7 та CB15, для діапазону концентрацій 38-50 мас. % холестеричної домішки. Блакитна фаза проявляється між холестеричною (CLC) та ізотропною (Iso) фазами вище 38 мас. % CB15 (тобто, коли викликане спіральне скручування стає достатньо сильним). При подальшому збільшенні вмісту CB15 температурний діапазон блакитної фази розширюється до > 2 К при 50 мас. %. Після введення EtOH фазова діаграма була змінена, причому температури фазового переходу CLC-VP і VP-Iso помітно знизилися, на близько 2,5 °C. Також можемо стверджувати, що метод TGA, можемо використовувати для дослідження багатокомпонентних рідкокристалічних комірок.

Отримані результати по взаємодії з ацетоном та спиртами, чутливість до них рідкокристалічних сумішей, залежність від їх концентрації часу прямого та зворотного фазового переходів, зниження температурного порогу виникнення блакитної фази, дозволяють планувати подальше використання таких комірок в якості чутливих елементів рідкокристалічних оптичних сенсорів.

РОЗДІЛ 4. РОЗРОБКА ВИСОКОЧУТЛИВИХ ЕЛЕКТРООПТИЧНИХ СИСТЕМ ДЛЯ ВИЯВЛЕННЯ ПАРІВ АЦЕТОНУ ТА СПИРТІВ НА ОСНОВІ РІДКОКРИСТАЛІЧНОГО ЧУТЛИВОГО ЕЛЕМЕНТУ

4.1 Розробка високочутливої портативної оптичної сенсорної системи для виявлення органічних речовин на основі досліджених рідкокристалічних сумішей

Станом на зараз в основі більшості компактних приладів, які потребують використання обчислень та обробки інформації лежать мікроконтролери. Їх можна знайти у всіх галузях від примітивних дитячих іграшок до складних пристроїв керування та комплексних «розумних» систем. Мікроконтролери є невід'ємною частиною сучасної електроніки і вбудованих систем. Вони представляють собою інтегровані мікросхеми, які мають вбудовану обробку сигналів, пам'ять та інтерфейси вводу-виводу, спроектовані для виконання конкретних завдань. Мікроконтролери стали невід'ємною частиною сучасного технічного прогресу. З їхньою допомогою досягається автоматизація та покращення ефективності в різних галузях. Велику роль в простих приладах відіграють 8-бітні дешеві контролери, що можуть контролювати одиночний прилад або відповідати за одну з ланок складнішої системи.

Серед основних переваг використання мікроконтролерів можна відзначити:

- Економічність - є однією з основних переваг. Масове виробництво дозволяє виробникам виготовляти мікроконтролери за низькою вартістю. Це забезпечує доступність таких компонентів для широкого кола розробників та виробників.
- Масове виробництво таких мікроконтролерів призводить до їхньої широкої розповсюженості на ринку. Це означає, що розробники мають доступ до великої кількості документації, підтримки та готових рішень, що спрощує розробку.
- Багато дешевих мікроконтролерів оптимізовані для енергоефективної роботи, що робить їх ідеальними для застосувань з обмеженим

живленням, таких як батарейні пристрої, сенсори та інші портативні пристрої.

- Для багатьох дешевих мікроконтролерів існує велика спільнота розробників та ентузіастів, що сприяє обміну інформацією та рішеннями. Це робить їх привабливими для початківців та дозволяє швидко вирішувати завдання.
- Навіть дешеві мікроконтролери можуть мати вражаючий функціонал, включаючи різні інтерфейси вводу-виводу, аналогово-цифрові конвертори, таймери та інші периферійні пристрої. Це дозволяє розробникам реалізовувати різноманітні завдання без великої вартості.

Для проведення контролю за рівнем газів на основі зміни спектральної характеристики чутливого елемента, швидкості цієї зміни, варто враховувати більшість доступних факторів вимірювання та максимально оптимізувати метрологічні характеристики приладу.

Застосування розроблених рідкокристалічних чутливих елементів можливе в сенсорах у різних галузях, від медицини до промислових виробництв. В загальному для функціонування чутливих елементів запропоновано загальну схему, що демонструє перетворення сигналів та загальну можливу будову системи.

На основі результатів досліджень спектральних характеристик рідкокристалічних чутливих елементів, та зміни їх під дією досліджуваних газів розроблено базову схему оптичного сенсора для визначення концентрації ацетону або спиртів.

Розроблена структурна схема (рис.4.1) складається з оптичного передавача (світлодіоду) (1), масиву оптичних приймачів (фотодіодів) (2), вхідної ємності для входу парів речовини (3), рідкокристалічного чутливого елемента (4); блоку обробки інформації (5); інтерфейсного блоку, який підключається до ПК (6).

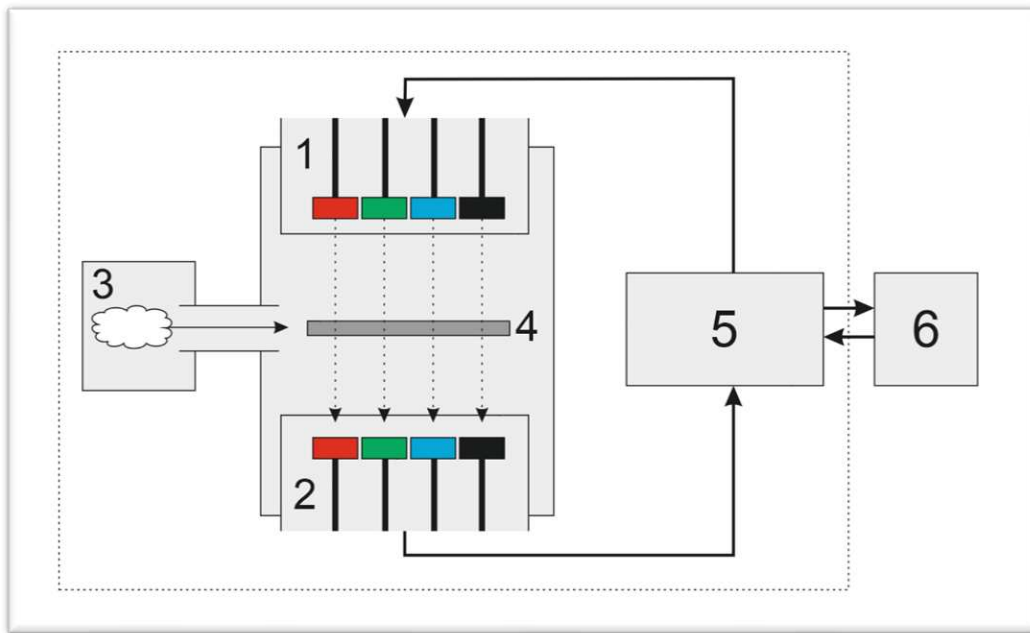


Рис. 4.1 Структурна схема апаратно-програмного комплексу сенсора для використання запропонованих чутливих елементів: 1 – оптичні випромінювачі; 2 – приймальний модуль TCS34903; 3 – ємність з реагентом; 4 – рідкокристалічний чутливий елемент; 5 – мікроконтролер; 6 – персональний комп'ютер;

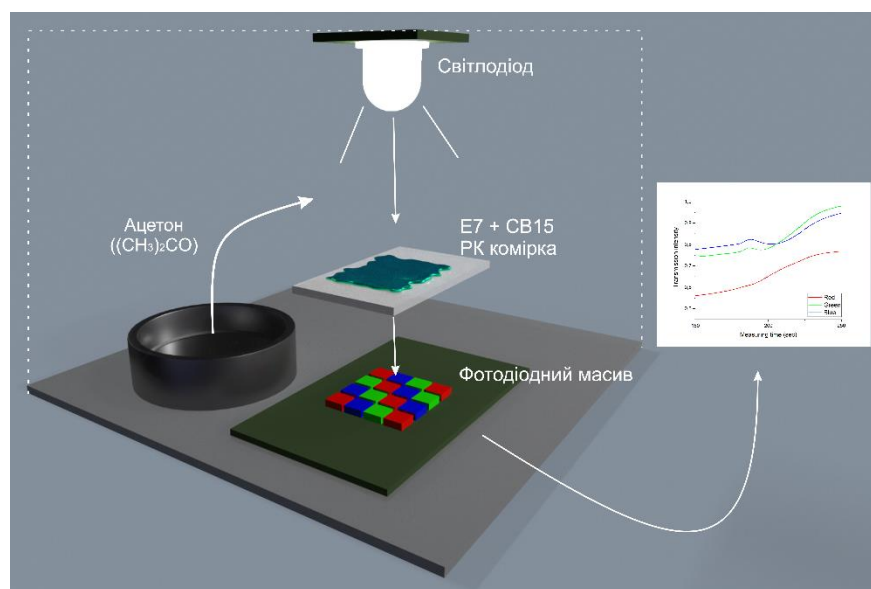


Рис. 4.2 Схема тестового модуля для дослідження параметрів фазових переходів рідкокристалічних комірок, що слугують активним елементом оптичних сенсорів.

4.2 Дослідження моделі та оптимізація трикомпонентного RGB спектрального перетворювача для застосуванні в якості складового компонента рідкокристалічного оптичного сенсора

Сигнальний перетворювач реалізовано на принципі транс-імпедансного підсилення. Схема заміщення SPICE моделі сигнального перетворювача представлена на рис. 4.3. Схема містить модель вхідного сигналу на керованому джерелі V_{in} , макромодель фотодіода (Photodiode model), макромодель X1 операційного підсилювача ОА, коло від'ємного зворотного зв'язку на резисторі R_I та конденсаторі C_{INT} , а також джерела живлення V_{cc} , V_{ee} . Макромодель фотодіода містить перетворювач напруга-струм G_I та R_C кола, що характеризують резистивні та ємнісні параметри фотовольтанічної структури. Коло зворотного зв'язку R_I , C_{INT} забезпечує перетворення вхідного струму I_{INP} фотодіода у вихідну напругу V_{OUT} та частотну стабілізацію транс-імпедансного перетворення. Враховуючи, що неінвертуючий вхід ОА з'єднано з спільною точкою схеми (common chain) з нульовим потенціалом, в першому наближенні вихідна напруга перетворювача становить $V_{OUT} = I_{INP} \cdot R_I$.

Основною перевагою такого транс-імпедансного підсилювача є наближений до нуля вхідний опір $R_{INP} \rightarrow 0$, що дозволяє забезпечити високу лінійність перетворення вхідного струму у вихідну напругу та широку смугу частот. Водночас, дана схема перетворення має недолік, у вигляді значного впливу ємності фотодіодної структури на перехідну характеристику. Паразитний вплив ємності призводить до генерації високочастотних перехідних процесів. Для зниження впливу таких перехідних процесів використовується конденсатор C_{INT} , що відповідає за частотну корекцію зворотного зв'язку.

Приклади результату модельного дослідження розглянутої схеми сигнального перетворення наведені на рис. 4.4 (частотна характеристика нормованого коефіцієнта K_I) та фази Phase транс-імпедансного перетворення) та рис. 4.5 (Transient характеристика перехідного процесу формування сигналу). Частотна характеристика досліджувалася для чотирьох значень смуги частот операційного

підсилювача Gain Bandwidth $GBW = 1E6$ (1), $3E6$ (2), $1E7$ (3), $3E7$ (4). Використання такої схеми заміщення SPICE моделі забезпечує можливість дослідити характеристики та оптимізувати параметри сигнального перетворювача розроблюваного експрес аналізатора.

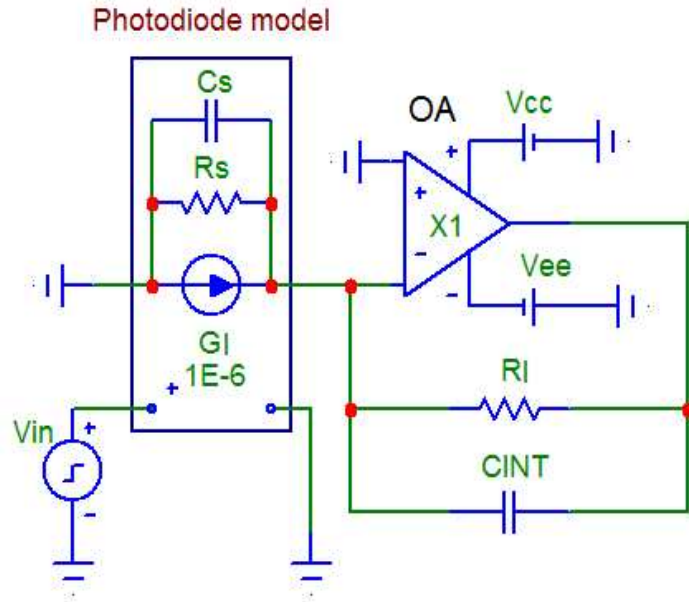


Рис. 4.3 Схема заміщення сигнального перетворювача

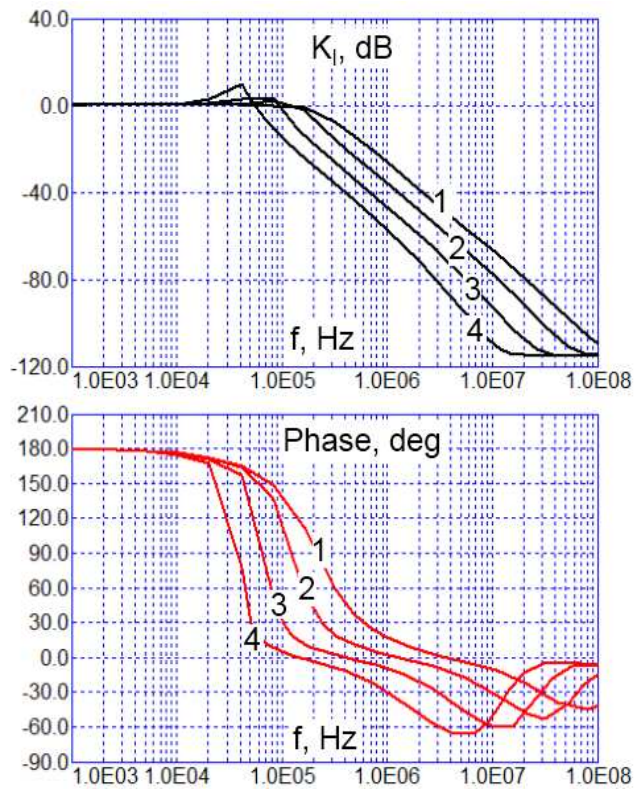


Рис. 4.4 Частотна характеристика перетворювача

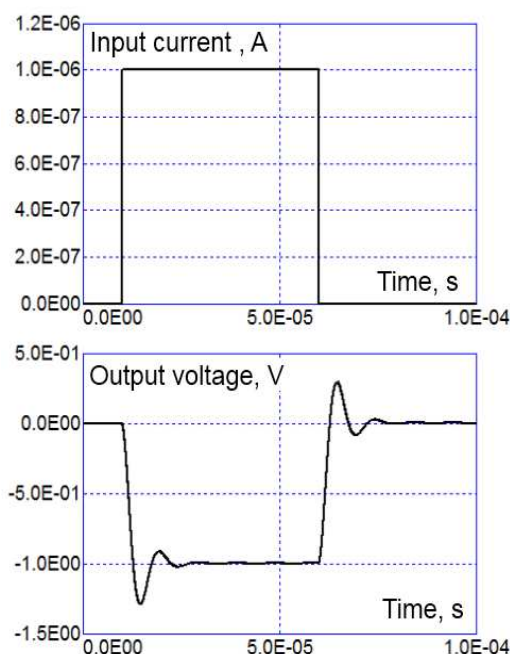


Рис. 4.5. Transient характеристика перетворювача

Для реалізації спектрального експрес-аналізу використаємо функції Гауса

$$f(x) = ae^{-\frac{(x-b)^2}{2c^2}}, \quad (4.1)$$

Де a, b, c - константи, $e \approx 2,718$ - число Ейлера.

Для наочності константи можна замінити відповідними параметрами функції нормального розподілу, медіанним значенням та середньоквадратичним відхиленням. Залежності інтенсивності випромінювання R, G та B світлодіодів від довжин хвиль оптичного випромінювання λ представимо у виді функцій:

$$f_R(\lambda) = A_R e^{-\frac{(\lambda-\lambda_{RM})^2}{2\sigma_R^2}}, \quad A_R = \frac{K_R}{\sigma_R \sqrt{2\pi}} \text{ (R)}, \quad (4.2)$$

$$f_G(\lambda) = A_G e^{-\frac{(\lambda-\lambda_{GM})^2}{2\sigma_G^2}}, \quad A_G = \frac{K_G}{\sigma_G \sqrt{2\pi}} \text{ (G)}, \quad (4.3)$$

$$f_B(\lambda) = A_B e^{-\frac{(\lambda-\lambda_{BM})^2}{2\sigma_B^2}}, \quad A_B = \frac{K_B}{\sigma_B \sqrt{2\pi}} \text{ (B)}, \quad (4.4)$$

тут λ_{RM} , λ_{GM} , λ_{BM} - довжини хвиль максимумів випромінювання,

$\sigma_R, \sigma_G, \sigma_B$ - середньоквадратичні відхилення, які визначають ширину смуг випромінювання,

K_R, K_G, K_B - лінійні коефіцієнти інтенсивності випромінювання.

Так само, спектральну характеристику фотоприймача представлено у вигляді:

$$f_P(\lambda) = A_P e^{-\frac{(\lambda - \lambda_{PM})^2}{2\sigma_P^2}}, \quad A_P = \frac{K_P}{\sigma_P \sqrt{2\pi}}, \quad (4.5)$$

λ_{PM} - довжина хвилі для максимальної чутливості фотоприймача,

σ_P - середньоквадратичне відхилення, що визначає ширину смуги фоточутливості,

K_P - лінійний коефіцієнт фоточутливості.

Функцію поглинання активного середовища М можна представити у вигляді:

$$f_M(\lambda) = 1 - A_M e^{-\frac{(\lambda - \lambda_M)^2}{2\sigma_M^2}}, \quad A_M = \frac{K_M}{\sigma_M \sqrt{2\pi}}, \quad (4.6)$$

де λ_M - довжина хвилі з максимальним поглинанням,

σ_P - значення середньоквадратичного відхилення,

K_P - лінійний коефіцієнт поглинання.

Отже, три складові S_R, S_G, S_B інформаційного сигналу сигнального перетворювача визначимо у виді визначених інтегралів з граничними значеннями мінімальної λ_{MIN} та максимальної λ_{MAX} довжин хвиль:

$$S_R = \int_{\lambda_{MIN}}^{\lambda_{MAX}} f_{RS}(\lambda) d\lambda, \quad \text{де } f_{RS}(\lambda) = f_R(\lambda) \cdot f_P(\lambda) \cdot f_M(\lambda), \quad (4.7)$$

$$S_G = \int_{\lambda_{MIN}}^{\lambda_{MAX}} f_{GS}(\lambda) d\lambda, \quad \text{де } f_{GS}(\lambda) = f_G(\lambda) \cdot f_P(\lambda) \cdot f_M(\lambda), \quad (4.8)$$

$$S_B = \int_{\lambda_{MIN}}^{\lambda_{MAX}} f_{BS}(\lambda) d\lambda, \quad \text{де } f_{BS}(\lambda) = f_B(\lambda) \cdot f_P(\lambda) \cdot f_M(\lambda). \quad (4.9)$$

Приклад нормованих спектральних характеристик М та складових інформативного сигналу S, що отримані апроксимацією вищепредставлених функцій Гауса, розглянуто на рис. 4.6. На основі даного прикладу, проведемо експрес-аналіз спектральної чутливості сигнального перетворювача.

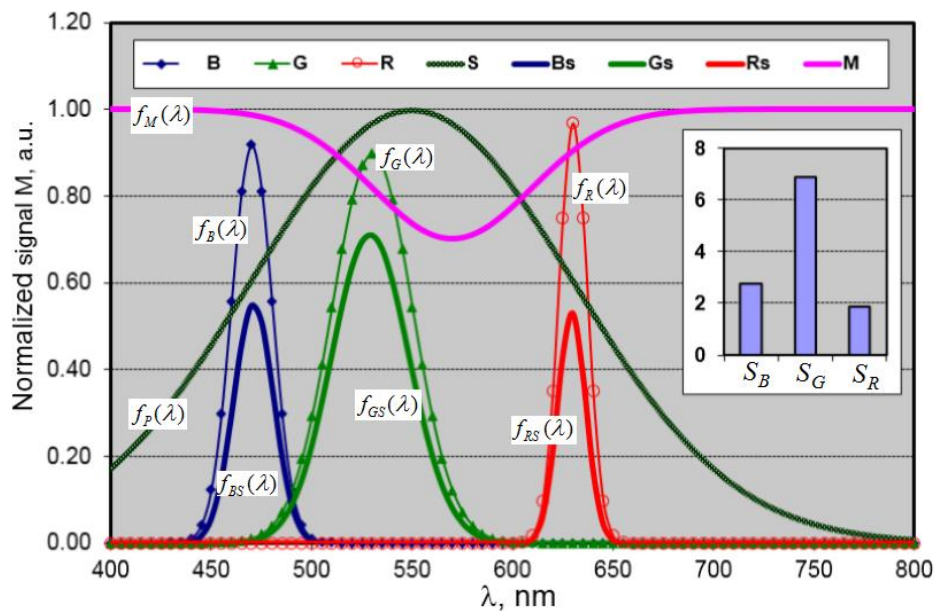


Рис. 4.6. Нормовані спектральні характеристики

Нормований сумарний сигнал використаємо для подальшого аналізу, він визначається як середнє значення трьох складових S_R, S_G, S_B

$$S_N = \frac{S_R + S_G + S_B}{3}. \quad (4.10)$$

Розглянемо основні підходи та результати спектрального експрес-аналізу базуючись на основі спектрального перетворювача кольору, з використанням трьох компонентного RGB сигналу. Аналіз проводиться відповідно до різниць модуляції

складових інформаційного сигналу S_R, S_G, S_B . У першому наближенні таку модуляцію можемо охарактеризувати зміщенням довжини хвилі з максимальним поглинанням λ_M .

Характерний приклад такого дослідження при модуляції довжини хвилі λ_M наведено на рис. 4.7 та рис. 4.8. Мінімуми функцій S_R, S_G, S_B спостерігається при накладанні довжини хвилі λ_M максимального поглинання з довжинами хвиль $\lambda_{RM}, \lambda_{GM}, \lambda_{BM}$ максимуму випромінювання світлодіодів.

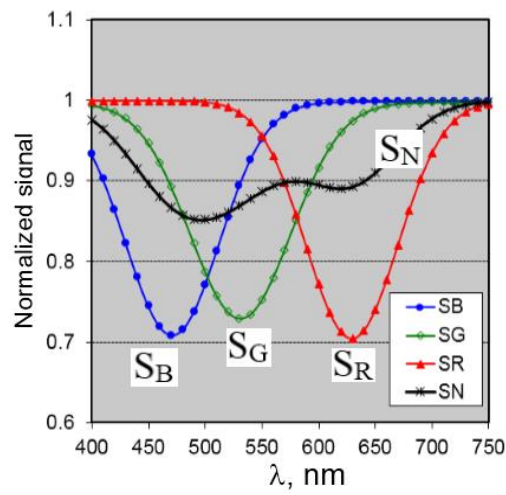


Рис. 4.7. Спектральні залежності S_R, S_G, S_B, S_N

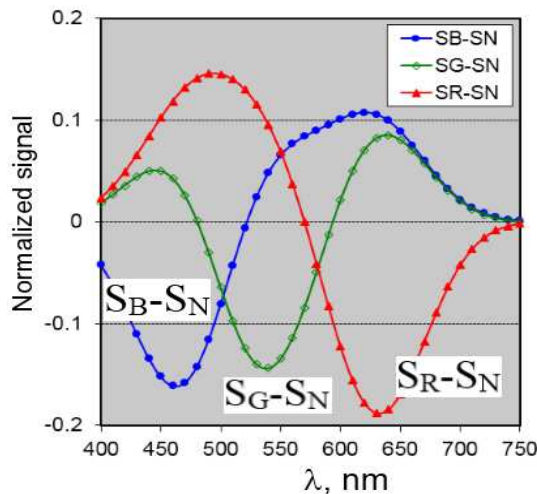


Рис. 4.8. Спектральні залежності $S_R-S_N, S_G-S_N, S_B-S_N$

Сигнальний перетворювач реалізовано на принципі транс-імпедансного підсилення, перевагою якого є низький вхідний опір, що забезпечує високу лінійність перетворення вхідного фото-струму у вихідну напругу та широку смугу частот. Макромодель фотодіода містить перетворювач напруга-струм G_I та RC кола, що

характеризують резистивні та ємнісні параметри фото-вольтанічної структури. Розкриті проблеми частотної стабілізації сигнального тракту. Запропонована методика експрес-аналізу спектральної чутливості, метою якої є оптимізація параметрів активного середовища оптичних сенсорів. Представлено апаратно-програмне забезпечення експрес аналізатора на основі Color Light-to-Digital Converter TCS 34903 та приклад його використання.

Фотодіодний модуль представляє собою масив з 16 фотодіодів, орієнтованих на різні спектральні складові (R, G, B, InfraRed). Типовими галузями застосування TCS 34903 є визначення фонові освітленості, колірної температури, контроль індустриальних процесів та використання в приладах медичної діагностики. Блок-схема фотодіодного модуля представлена на рис. 4.9.

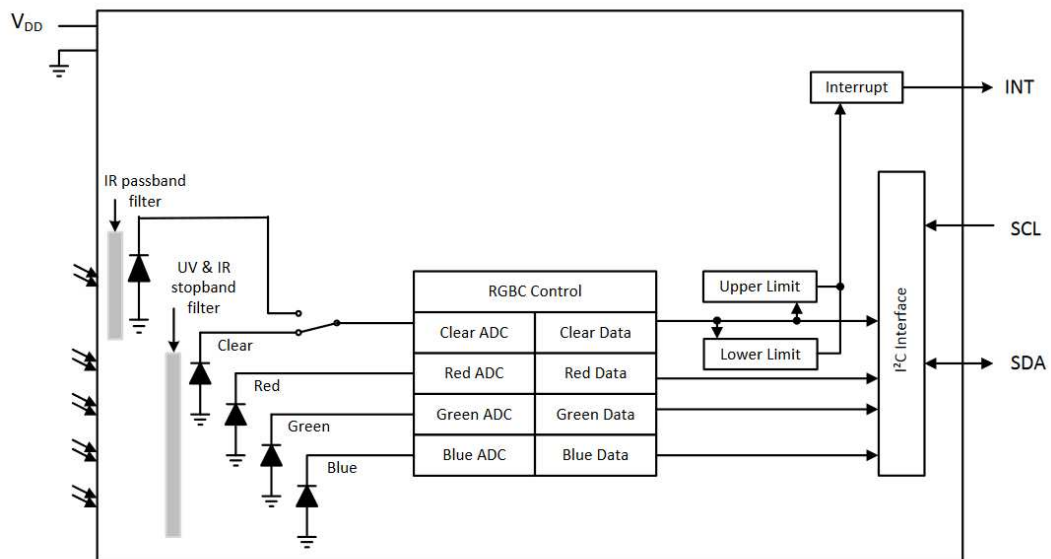


Рис. 4.9 Функціональна діаграма фотодіодного приймального модуля TCS 34903 [127]

В нашому випадку модуль дозволяє визначати інтенсивності для трьох спектральних складових при проходженні світла крізь рідкокристалічний чутливий елемент, який знаходиться під дією ацетону або спиртів.

Використання масиву світлодіодів дозволяє краще проспостерігати зміни інтенсивностей пропускання рідкокристалічної чутливої комірки на всій ширині

спектру. В доповнення до фотодіодного масиву, в якості випромінювача використовуємо світлодіод, з підібраними характеристиками та відповідними піками потужності аналогічними спектру фотодіодного модуля. Іншим варіантом може стати підбір світлодіода з основними піками випромінювання в максимальній смузі пропускання рідкокристалічної суміші. Для проведення дослідження підібрано світлодіод, що відповідає першому варіанту, тобто за характеристиками схожий до фотодіодного модуля.

Основні спектральні піки чутливості для всіх складових фотодіодного модуля представлені на рис. 4.10.

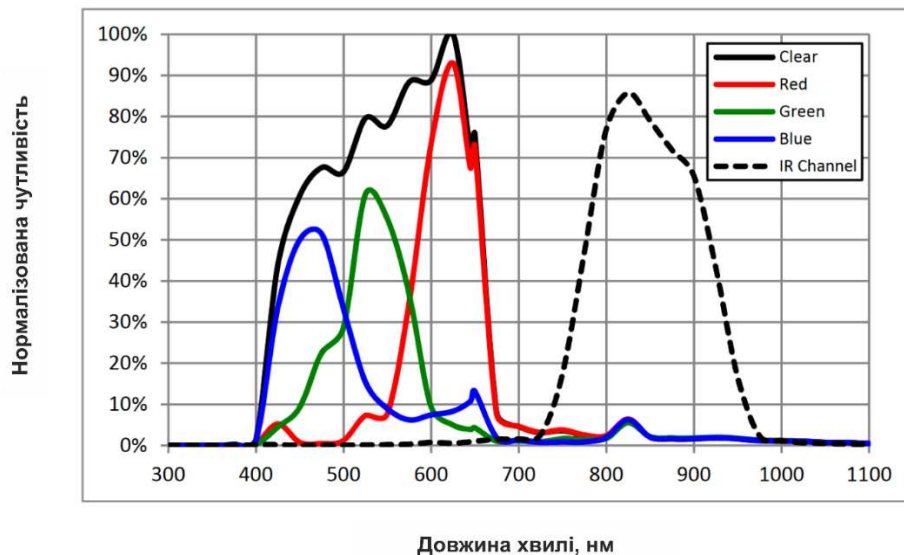


Рис. 4.10 Нормовані спектральні характеристики фотодіодного модуля TCS 34903 [127]

4.2 Реалізація концепції мікропроцесорного оптичного сенсора на основі дослідженого рідкокристалічного чутливого елемента

Для пробудови мікропроцесорного сенсора необхідно визначити оптимальні параметри для системи, та забезпечити її безперебійне функціонування. Для цього необхідно проводити обробку сигналів, вирішувати проблеми калібрування, діагностики системи, на нормалізації величин вхідних сигналів. Виходячи з описаних характеристик приймально-передавальних модулів та дослідженого рідкокристалічного чутливого елемента та необхідних параметрів мікроконтролера

для обробки інформаційного сигналу, для побудови концепції сенсора підходить мікроконтролер ATmega 328, в даному випадку на базі плати Arduino NANO. Структурна схема контролера наведена на рис. 4.11.

Плата Arduino NANO містить усі необхідні компоненти для реалізації концепції сенсора, а саме: шість аналогових входів та чотирнадцять цифрових входів (6 з можливість використання широтно-імпульсної модуляції), вбудовану пам'ять програм на 32 Кб і пам'ять даних на 1 Кб.

Основні характеристики контролера ATmega 328 наведено в табл. 4.1. Використання контролера на базі плати Arduino полегшує роботу та програмування чипу, а також дозволяє просто підключатися до комп'ютера, використовуючи стандартизовані програмні засоби Arduino або спеціалізовану програму. Додатковою перевагою використання розширеної плати, в порівнянні з мікроконтролером є вбудовані готові системи живлення, стабілізації напруги, просто підключення масивів зовнішніх сенсорів. В даному випадку для підключення фотоприймального модуля використовується шина I2C.

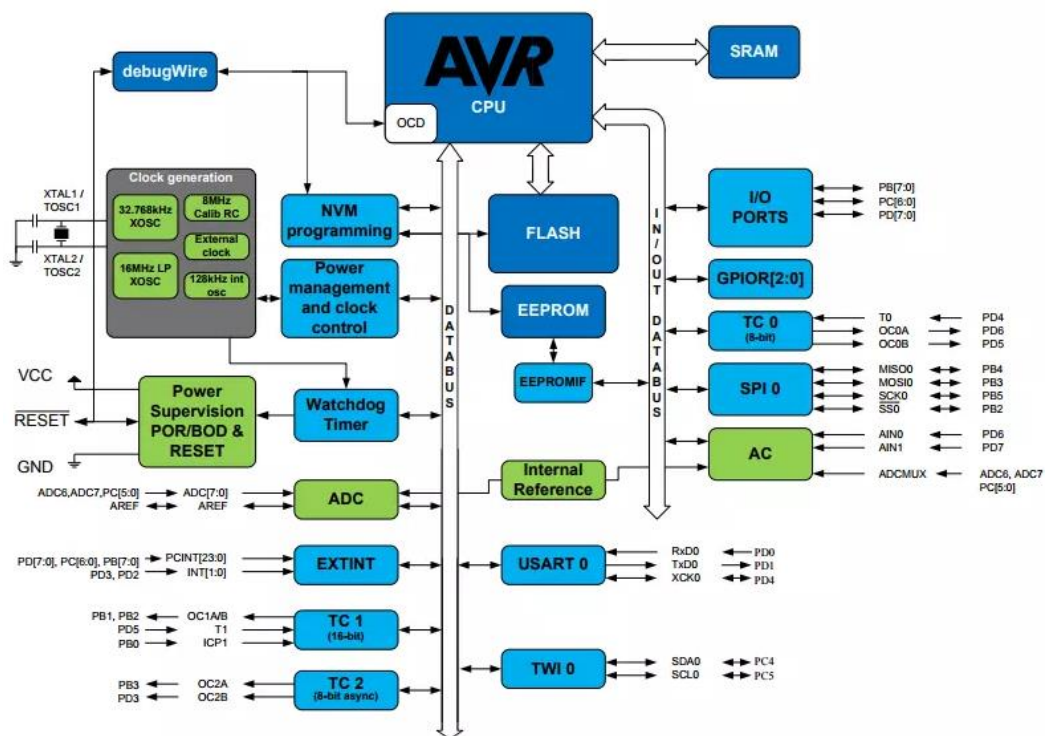


Рис.4.11. Блок-схема структури мікроконтролера ATmega328 [128]

Підключення плати Arduino NANO для обміну даними з персональним комп'ютером здійснюється через інтерфейс USB.

Живлення плати може відбуватися через відповідний мережевий адаптер, безпосередньо через USB інтерфейс. Живлення через USB є характерним для малих систем з низьким споживанням струму.

Зовнішній адаптер живлення підключається до плати через стандартизований роз'єм 2,1 мм, з позитивним полюсом живлення на центральному піні, та мінусом на зовнішньому. Налаштування цифрових входів плати на прийом або передачу інформації відбувається через застосування програмних команд `pinMode ()`, `digitalWrite ()` та `digitalRead ()`. Для включення в систему джерела випромінювання у вигляді світлодіода, можна використовувати безпосередньо пряме підключення, так як входи живляться напругою 5 вольт та кожен мають навантажувальний резистор.

Таблиця 4.1.

Параметри мікроконтролера Atmega328 [128]

<i>Робоча напруга</i>	5 В
<i>Вхідна напруга (рекомендована / гранична)</i>	7-12 В / 6-20 В
<i>Цифрові входи/виходи</i>	14 (6 ШІМ)
<i>Аналогові входи</i>	6
<i>Постійний струм через вхід/вихід</i>	40 мА
<i>Флеш-пам'ять</i>	32 кБ
<i>Оперативна пам'ять</i>	2 КБт
<i>EEPROM</i>	1 КБт
<i>Тактова частота</i>	16 МГц

Використання широтно-імпульсної модуляції дозволяє регулювати

інтенсивність випромінювача, та проводити автоматичне підлаштування сенсора на основі даних зворотного зв'язку.

Під час роботи сенсорної системи, мікроконтролер формує імпульси за допомогою ШІМ для керування джерелом оптичного випромінювання підключеним через один з входів на транзисторному ключі.

Інтенсивність вхідного оптичного сигналу після проходження чутливого елементу реєструється фотодіодним масивом, та з інтенсивності світла конвертується в електричний сигнал. Напруга сформована фотодіодом проходить по черзі з кожного каналу через аналоговий комутатор та підсилюється операційним підсилювачем (ОП). Перемикання між вхідними напругами відбувається через цифрові порти (PB0, PB1) включенням відповідного коду, що відповідає необхідному каналу входу, після чого сигнал направляється на аналоговий вхід мікроконтролера (A0/PC0), який через мультиплексор (MUX) з'єднаний із вбудованим аналого-цифровим конвертером (ADC).

Отримані в кінцевому виході дані використовується для аналізу та обробки згідно до алгоритму, завантаженого в мікроконтролер. Для тестового варіанту оптичного блоку за допомогою зовнішнього програмного забезпечення реалізується функція відображення зміни інтенсивності оптичного випромінювання в залежності від часу, що дозволяє на основі швидкості протікання фазового переходу визначати вміст парів ацетону або спиртів в об'ємі сенсора. Цифрові значення, отримані як результат вимірювання, через цифрові порти $D_{IN/OUT}$ відображається графічно на комп'ютері з застосування спеціального програмного забезпечення.

Алгоритм визначення концентрації газів за зміною швидкості фазового переходу, додатково потребує забезпечення сталих температурних умов в об'ємі сенсора для унеможливлення додаткових впливів на швидкості фазового переходу. А також спеціалізованого алгоритму для визначення характеристичних точок фазового переходу, як то початок фазового переходу, перший пік блакитної фази, «провал» блакитної фази, та перехід в ізотропний

стан. Крім цього для покращення швидкості регенерації чутливого елемента можливе використання додаткової системи з вентилятором, для продувки внутрішнього об'єму сенсора. Зовнішній вигляд тестового оптичного блоку сенсора показано на рис. 4.12.

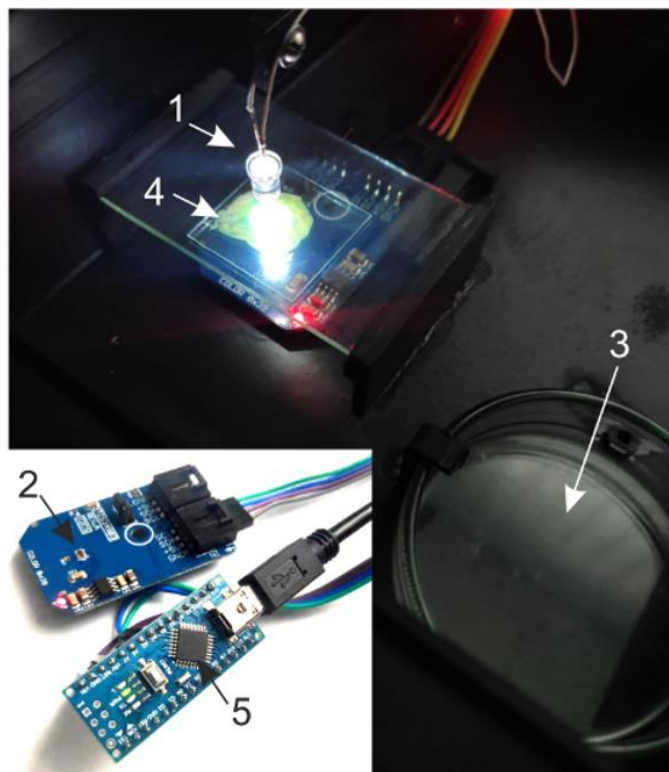


Рис. 4.12 Структура та зовнішній вигляду системи сенсора для роботи з рідкокристалічним чутливим елементом. 1 – світлодіод; 2 – фотодіодний модуль; 3 – резервуар для речовин; 4 – рідкокристалічний чутливий елемент; 5 – мікропроцесор;

Висновки до четвертого розділу

Відповідно до результатів проведених досліджень розроблено концепцію оптичного сенсора газів, що пристосована для роботи з синтезованим рідкокристалічним чутливим елементом. За рахунок використання сучасних електронних складових, система сенсора має високі робочі характеристики. Використана ідея побудови оптичних сенсорів використовує сучасні програмні алгоритми для обробки вхідної інформації, і може використовуватись для виявлення та визначення концентрації широкого спектру газових сенсорів.

Запропоновано концепцію та створено тестовий варіант електронного сенсора, що дозволить на основі зміни швидкості фазового переходу, розташування характеристичних точок такого переходу визначати концентрації та загалом наявність ацетону та спиртів. Здійснено дослідження та оптимізацію моделі трикомпонентного RGB перетворювача, що планується до використання як складова частина такого сенсора.

Для отримання точних результатів вимірювань застосовується фотодіодний масив модуля TCS 34903, з розподілом складових за каналами RGB та інфрачервоним каналом. Основними піками чутливості для приймального фотодіодного масиву є діапазони: для червоного (R) – 620-630 нм, для зеленого (G) – 530-540 нм, для синього (B) – 450-475 нм. Пік інфрачервоного каналу припадає на діапазон від 805 до 830 нм, проте в роботі не застосовується. В перспективі наявність такого інфрачервоного каналу можна використовувати для створення додаткового каналу зворотнього зв'язку для температурної стабілізації сенсора.

Приведено загальну структуру, параметри та принципи функціонування тестового зразка сенсорної системи на основі мікроконтролера ATmega 328 на платі Arduino NANO. Перевагою наведеної системи є можливість простого розширення функціоналу шляхом удосконалення або повної заміни чутливого елементу, та подальше застосування для виявлення інших газів, окрім ацетону та спиртів.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Розроблено та досліджено рідкокристалічні холестерико-нематичні суміші на основі холестерика СВ15 та нематичної суміші Е7, та їх взаємодію з ацетоном та спиртами. Для різних вагових концентрації сумішей, зокрема 62% Е7 + 38% СВ15 та 56% Е7 + 44% СВ15, як вибраних основних, встановлено збільшення чутливості та швидкості фазових переходів зі збільшення концентрації холестеричної домішки. У видимій області, 350-800 нм, для компонент характерне мінімальне поглинання. Максимуми поглинання для обох складових суміші лежать в ультрафіолетовій області. Для всіх утворених сумішей максимуми поглинання зміщуються у видиму область, для 62 % Е7 + 38% СВ15 до 590-640 нм, та для 56% Е7 + 44% СВ15 – 510-540 нм. Ріст концентрації домішки приводить до зменшення кроку надмолекулярної спіральної структури. В обраному діапазоні концентрацій для СВ15 величина кроку спіралі нематико-холестеричної суміші змінювалась у діапазоні 0.43-0.65 мкм, з лінійною залежністю. Дослідження температурних діапазонів крапких за чутливістю сумішей 62 % Е7 + 38% СВ15 та 56% Е7 + 44% СВ15, вказує на температурну стабільність до 27 °С та 24 °С відповідно. Ізотропний стан сумішей досягається за температури 35 °С, та 30 °С відповідно.
2. Проведено дослідження і встановлено взаємодію рідкокристалічного чутливого елемента основанийого на суміші 62 % Е7 + 38% СВ15 з ацетоном, тривалість фазового переходу в ізотропний стан складає для 60 ppm – 230 секунд, перехід блакитної фази відбувається через 130 секунд від початку вимірювань, та триває 16,4 секунд. Для 120 ppm концентрації ацетону , перехід в ізотропний стан відбувається через 140 секунд, що на 40% швидше, блакитна фаза проявляється через 80 секунд вимірювання і триває 8 секунд. Для концентрації 240 ppm ацетону, перехід в ізотропний стан відбувається через 95 секунд після початку вимірювань, а перехід блакитної фази через 45 секунд, тривалістю 4 секунди. При цьому для всіх зразків після введення ацетону в об'єм сенсора і початку випаровування, час до початку реакції чутливого елемента складає 50 секунд, не залежно від концентрації.

3. Встановлено вплив парів спиртів на рідкокристалічний чутливий елемент демонструє результати аналогічні взаємодії з ацетоном, але зі збільшенням тривалостей фазових переходів на 200-300% відсотків. Зразок метилового спирту, не зважаючи на збільшення концентрації до 240 ppm не проявляє взаємодії з чутливим елементом.
4. Встановлено, що час відновлення (зворотній фазовий перехід) рідкокристалічно чутливого елементу, відповідає часу прямого фазового переходу в залежності від внесеної концентрації детектованих речовин. В дослідженні з ацетоном концентрацією 240 ppm, перехід в ізотропний стан відбувається через 95 секунд, при цьому відновлення чутливого елементу займає 100 секунд.
5. Вперше виявлено, що для отриманих рідкокристалічних сумішей, з концентраціями холестеричної домішки від 38% до 50%, блакитна фаза з'являється між холестеричною та ізотропними фазами, коли викликане спіральне скручування стає достатньо сильним. При збільшенні вмісту домішки в суміші діапазон існування блакитної фази розширюється до > 2 °C, при концентрації домішки в 50%. При введенні спиртів або парів спиртів температура фазових переходів знижується, в залежності від концентрації домішки на 2 – 2,5 °C.
6. Запропоновано концепцію електронного сенсора ацетону та спиртів на основі фотоприймального модуля TCS 34903, з розподілом складових за каналами RGB та інфрачервоним каналом. Піками чутливості для фотодіодного масиву є діапазони: для червоного – 620-630 нм, для зеленого – 530-540 нм, для синього – 450-475 нм. Максимум інфрачервоного каналу лежить в діапазоні – 805-830 нм. Присутність додаткового інфрачервоного каналу можна використати для створення додаткового каналу зворотного зв'язку, для температурної стабілізації сенсора.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Барило, Г., Микитюк, З., Кремер, І., Качурак, Ю., & Барило, Н. ДОСЛІДЖЕННЯ ТРИВАЛОСТІ ПЕРЕХІДНИХ ПРОЦЕСІВ ПІД ЧАС ВЗАЄМОДІЇ СУМІШІ РІДКИХ КРИСТАЛІВ З ВИПАРАМИ ЛЕТКИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК. Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського, Електроніка, Випуск 1 / 2022 (132), с.212-217
2. H. Barylo, M. Ivakh, I. Kremer, T. Prystay, H. Kuchmiy and Y. Kachurak, "Optical Sensor Based on Data Fusion Concept," 2021 IEEE XVIIth International Conference on the Perspective Technologies and Methods in MEMS Design (MEMSTECH), Polyana (Zakarpattia), Ukraine, 2021, pp. 130-133, doi: 10.1109/MEMSTECH53091.2021.9467980.
3. Mykytiuk, Z., Barylo, H., Kremer, I., Ivakh, M., Kachurak, Y., & Kogut, I. (2022). 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), 473-477.
4. Mykytyuk, Z., Barylo, H., Kremer, I., Kachurak, Y., Samoilo, O., & Kogut, I. (2023). Nonlinear features of the transition of a liquid crystalline mixture into an isotropic state under the action of alcohol vapors. *Physics and Chemistry of Solid State*, 24(1), 64-69.
5. Z. M. Mykytyuk, H. I. Barylo, I. P. Kremer, Y. M. Kachurak & O. Y. Shymchyshyn (2024) Sensitive liquid crystal composites for optical sensors, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 768:2, 1-8, DOI: 10.1080/15421406.2023.2235865
6. Barylo, H., Holyaka, R., Kremer, I., Marusenкова, Т., Kachurak, Y., & Adamiak, O. (2022, September). Models and Development of a Spectral Express Analyzer for MEMS Optical Systems. In 2022 IEEE XVIII International Conference on the Perspective Technologies and Methods in MEMS Design (MEMSTECH) (pp. 53-56). IEEE.
7. I.A.Gvozдовskyy, Y.M.Kachurak, P.V.Vashchenko, I.A.Kravchenko, Z.M.Mykytyuk, Liquid crystal sensors for detection of volatile organic

- compounds: comparative effects of vapor absorption and temperature on the phase state of the sensor material, *Funct. Mater.* 2023; 30 (2): 303-308. doi: <https://doi.org/10.15407/fm30.02.303>
8. Amann, A., Miekisch, W., Schubert, J., Buszewski, B., Ligor, T., Jezierski, T., ... & Risby, T. (2014). Analysis of exhaled breath for disease detection. *Annual review of analytical chemistry*, 7, 455-482.
 9. Phillips, M., Herrera, J., Krishnan, S., Zain, M., Greenberg, J., & Cataneo, R. N. (1999). Variation in volatile organic compounds in the breath of normal humans. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 729(1-2), 75-88.
 10. Cao, W., & Duan, Y. (2006). Breath analysis: potential for clinical diagnosis and exposure assessment. *Clinical chemistry*, 52(5), 800-811.
 11. Backé, E., Lotz, G., Tittelbach, U., Plitzko, S., Gierke, E., & Schneider, W. D. (2004). Immunological biomarkers in salt miners exposed to salt dust, diesel exhaust and nitrogen oxides. *International archives of occupational and environmental health*, 77, 319-327.
 12. Cikach Jr, F. S., & Dweik, R. A. (2012). Cardiovascular biomarkers in exhaled breath. *Progress in cardiovascular diseases*, 55(1), 34-43.
 13. Selvaraj, R.; Vasa, N.J.; Nagendra, S.M.S.; Mizaikoff, B. Advances in Mid-Infrared Spectroscopy-Based Sensing Techniques for Exhaled Breath Diagnostics. *Molecules* 2020, 25, 2227. <https://doi.org/10.3390/molecules25092227>
 14. Deng, C.; Zhang, J.; Yu, X.; Zhang, W.; Zhang, X. Determination of Acetone in Human Breath by Gas Chromatography-Mass Spectrometry and Solid-Phase Microextraction with On-Fiber Derivatization. *J. Chromatogr. B* 2004, 810, 269–275
 15. Hubbard, R.S. Determination of Acetone in Expired Air. *J. Biol. Chem.* 1920, 43, 57–65
 16. Haines, A.; Dilawari, J.; Metz, G.; Blendis, L.; Wiggins, H. Breath methane in patients with cancer of the large bowel. *Lancet* 1977, 310, 481–483.

17. Carpagnano, G.E.; Resta, O.; Foschino-Barbaro, M.P.; Gramiccioni, E.; Carpagnano, F. Interleukin-6 is increased in breath condensate of patients with non-small cell lung cancer. *Int. J. Biol. Markers* 2002, 2, 141–145.
18. Kapishon, V.; Koyanagi, G.K.; Blagojevic, V.; Bohme, D.K. Atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry of pyridine and isoprene: Potential breath exposure and disease biomarkers. *J. Breath Res.* 2013, 7, 026005
19. Phillips, M.; Sabas, M.; Greenberg, J. Increased Pentane and Carbon Disulfide in the Breath of Patients with Schizophrenia. *J. Clin. Pathol.* 1993, 46, 861–864.
20. Weitz, Z.; Birnbaum, A.; Sobotka, P.; Zarling, E.; Skosey, J. High Breath Pentane Concentrations during Acute Myocardial Infarction. *Lancet* 1991, 337, 933–935.
21. Olopade, C.; Zakkar, M.; Swedler, W.; Rubinstein, I. Exhaled Pentane Levels in Acute Asthma. *Chest* 1997, 111, 862–865
22. Vasthare, R.; Kumar, S.; Arron, L. Carbon monoxide breath analyzers and its role in tobacco cessation: A narrative review of literature. *J. Int. Oral Health* 2018, 10, 71–76.
23. Ryter, S.W.; Choi, A.M. Carbon monoxide in exhaled breath testing and therapeutics. *J. Breath Res.* 2013, 7, 017111
24. Kearney, D.J.; Hubbard, T.; Putnam, D. Breath ammonia measurement in *Helicobacter pylori* infection. *Dig. Dis. Sci.* 2002, 47, 2523–2530
25. Kistenev, Y.V.; Karapuzikov, A.I.; Kostyukova, N.Y.; Starikova, M.K.; Boyko, A.A.; Bukreeva, E.B.; Bulanova, A.A.; Kolker, D.B.; Kuzmin, D.A.; Zenov, K.G.; et al. Screening of patients with bronchopulmonary diseases using methods of infrared laser photoacoustic spectroscopy and principal component analysis. *J. Biomed. Opt.* 2015, 20, 065001
26. Ponurovsky Ya. Ya., Nedezhinsky A.I., Stavrovsky D.B., Shapovalov Yu.P., Spiridonov M.V., Kuzmichev A.S., Karabinenko A.A., Petrenko Yu.M.

- Diode laser spectrometer for diagnostic assessment of exhaled air components. *Sovremennye tehnologii v medicine* 2020; 12(5): 71, <https://doi.org/10.17691/stm2020.12.5.08>
27. Azhar, M., Mandon, J., Neerinx, A.H. et al. A widely tunable, near-infrared laser-based trace gas sensor for hydrogen cyanide (HCN) detection in exhaled breath. *Appl. Phys. B* 123, 268 (2017). <https://doi.org/10.1007/s00340-017-6842-4>
 28. Bykova A.A., Malinovskaya L.K., Chomakhidze P.S., Trushina O.V., Shaltaeva Y.R., Belyakov V.V., Golovin A.V., Pershenkov V.S., Syrkin A.L., Betelin V.B., Kopylov P.Yu. Exhaled Breath Analysis in Diagnostics of Cardiovascular Diseases. *Kardiologiya*. 2019;59(7):61-67. (In Russ.) <https://doi.org/10.18087/cardio.2019.7.10263>
 29. Cottin V, Nunes H, Mouthon L, et al. Combined pulmonary fibrosis and emphysema syndrome in connective tissue disease. Influence of respiratory variables on the on-line detection of exhaled trace gases by PTR-MS *Arthritis Rheum* 2010;63:295e304
 30. Yury V. Kistenev, Alexey V. Borisov, Dmitry A. Kuzmin, Olga V. Penkova, Nadezhda Kostyukova, and Alexey A. Karapuzikov "Exhaled air analysis using wideband wave number tuning range infrared laser photoacoustic spectroscopy," *Journal of Biomedical Optics* 22(1), 017002 (25 January 2017). <https://doi.org/10.1117/1.JBO.22.1.017002>
 31. McCurdy, Matthew R., et al. "Performance of an exhaled nitric oxide and carbon dioxide sensor using quantum cascade laser-based integrated cavity output spectroscopy." *Journal of biomedical optics* 12.3 (2007): 034034-034034.
 32. D.F. Altomare, M.D. Lena, F. Porcelli, L. Trizio, E. Travaglio, M. Tutino, S. Dragonieri, V. Memeo, G. Gennaro, *Br. J. Surg.* 100, 144 (2013)
 33. Arslanov, D. D., Swinkels, K., Cristescu, S. M., & Harren, F. J. (2011). Real-time, subsecond, multicomponent breath analysis by optical parametric

- oscillator based off-axis integrated cavity output spectroscopy. *Optics Express*, 19(24), 24078-24089.
34. Risby, T. H., & Tittel, F. K. (2010). Current status of midinfrared quantum and interband cascade lasers for clinical breath analysis. *Optical engineering*, 49(11), 111123-111123. M.J. Thorpe, D. Balslev-Clausen, M.S. Kirchner, J. Ye, *Opt. Express* 16, 2387 (2008)
 35. Gong, Z., Sun, M., Jiang, C., Wang, Z., Kang, M., Li, Y., & Wang, C. (2014). A ringdown breath acetone analyzer: performance and validation using gas chromatography-mass spectrometry. *J Anal Bioanal Tech S*, 7, 2.
 36. A. Anton, A. Agapiou, in 4th International Conference on Wireless Mobile Communication and Healthcare—Transforming Healthcare Through Innovations in Mobile and Wireless Technologies (MOBIHEALTH 2014), Athens, 2014, p. 250
 37. Sigrist, M. W., Bartlome, R., Marinov, D., Rey, J. M., Vogler, D. E., & Wächter, H. (2008). Trace gas monitoring with infrared laser-based detection schemes. *Applied Physics B*, 90, 289-300.
 38. Roller, C., Namjou, K., Jeffers, J., Potter, W., McCann, P. J., & Grego, J. (2002). Simultaneous NO and CO₂ measurement in human breath with a single IV–VI mid-infrared laser. *Optics letters*, 27(2), 107-109.
 39. Patimisco, P., Scamarcio, G., Tittel, F. K., & Spagnolo, V. (2014). Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy: a review. *Sensors*, 14(4), 6165-6206.
 40. Xia, J., Zhu, F., Zhang, S., Kolomenskii, A., & Schuessler, H. (2017). A ppb level sensitive sensor for atmospheric methane detection. *Infrared Physics & Technology*, 86, 194-201.
 41. Kosterev, A. A., Bakhirkin, Y. A., Curl, R. F., & Tittel, F. K. (2002). Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy. *Optics letters*, 27(21), 1902-1904.
 42. Bicer, A., Bounds, J., Zhu, F. et al. Sensitive Spectroscopic Analysis of Biomarkers in Exhaled Breath. *Int J Thermophys* 39, 69 (2018). <https://doi.org/10.1007/s10765-018-2389-9>

43. Berfin Gurboga & Emine Kemiklioglu (2022) Optical sensing of organic vapor using blue phase liquid crystals, *Liquid Crystals*, 49:11, 1428-1435, DOI: 10.1080/02678292.2022.2038294
44. Wright, D. C., & Mermin, N. D. (1989). Crystalline liquids: the blue phases. *Reviews of Modern physics*, 61(2), 385.
45. M. B. Hindmarsh and T. W. B. Kibble, *Repts. Prog. Phys.* 58, 477 (1995); R. A. Borzi et al., *Science* 315, 5809 (2007), V. Oganessian et al., *Phys. Rev. B* 64, 195109 (2001).
46. Crooker, P. P. (1989). Plenary Lecture. The blue phases. A review of experiments. *Liquid Crystals*, 5(3), 751-775.
47. O. Henrich et al, *Comp. Math. with Apps.*, 59, 2360 (2010); *Phys. Rev. E.* 81 031706 (2010).
48. H. Kikuchi, in *Structure and Bonding*, ed. T. Kato, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2008, vol. 128, p. 99.
49. P. P. Crooker, in *Chirality in Liquid Crystals*, ed. H. S. Kitzerow and C. Bahr, Springer, New York, 2001, ch. 7, p. 186.
50. H. Stagemeyer and K. Bergmann, in *Liquid Crystals of one-and two-dimensional order*, ed. W. Helfrich and G. Heppke, Springer-Verlag, Heidelberg, 1980, Springer Series in Chemical Physics, vol. 11, p. 161.
51. H. Stagemeyer, Th. Blumel, K. Hiltrop, H. Onusseit and F. Porsch, *Liq. Cryst.*, 1986, 1, 3.
52. Crooker, P. P. (1989). Plenary Lecture. The blue phases. A review of experiments. *Liquid Crystals*, 5(3), 751-775.
53. D. C. Wright and N. D. Mermin, *Rev. Mod. Phys.*, 1989, 61, 385.
54. Seideman, T. (1990). The liquid-crystalline blue phases. *Reports on Progress in Physics*, 53(6), 659.
55. Kitzerow, H. S. (1991). The effect of electric fields on blue phases. *Molecular crystals and liquid crystals*, 202(1), 51-83.

56. P. Oswald and P. Pieranski, in *Nematic and Cholesteric Liquid Crystals*, ed. G. W. Gray, J. W. Goodby and A. Fukuda, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2005, ch. B.VIII, p. 493.
57. H. Kikuchi, M. Yokota, Y. Hisakado, H. Yang and T. Kajiyama, *Nat. Mater.*, 2002, 1, 64.
58. Cao, W., Munoz, A., Palffy-Muhoray, P., & Taheri, B. (2002). Lasing in a three-dimensional photonic crystal of the liquid crystal blue phase II. *Nature materials*, 1(2), 111-113.
59. S. Yokoyama, S. Mashiko, H. Kikuchi, K. Uchida and T. Nagamura, *Adv. Mater.*, 2006, 18, 48.
60. Chen, H. Y., Chiou, J. Y., & Yang, K. X. (2011). Reversible and fast shift in reflection band of a cubic blue phase in a vertical electric field. *Applied Physics Letters*, 99(18).
61. H.-Y. Chen, J.-L. Lai, C.-C. Chan and C.-H. Tseng, *J. Appl. Phys.*, 2013, 113, 123103.
62. Johnson, D. L., Flack, J. H., & Crooker, P. P. (1980). Structure and properties of the cholesteric blue phases. *Physical Review Letters*, 45(8), 641.
63. S. Meiboom, J. P. Sethna, P. W. Anderson and W. F. Brinkman, *Phys. Rev. Lett.*, 1981, 46, 1216.
64. Ericksen, J. L., & Kinderlehrer, D. (Eds.). (2012). *Theory and applications of liquid crystals (Vol. 5)*. Springer Science & Business Media.
65. Ericksen, J. L., & Kinderlehrer, D. (Eds.). (2012). *Theory and applications of liquid crystals (Vol. 5)*. Springer Science & Business Media..
66. Marcus, M. (1981). Quasicrystalline behaviour and phase transition in cholesteric «blue» phase. *Journal de Physique*, 42(1), 61-70.
67. Cohen, J. (2007). The blue phase of cholesteric liquid crystals. http://guava.physics.uiuc.edu/~nigel/courses/569/Essays_2002/files/cohen.pdf.
68. Tanaka, M., & Yoshizawa, A. (2013). U-shaped oligomers with a molecular biaxiality stabilizing blue phases. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(2), 315-320.

69. H.-S. Kitzerow, P. P. Crooker, S. L. Kwok and G. Heppke, *Phys.*, 1990, 51, 1303.
70. Kitzerow, H. S., Crooker, P. P., & Heppke, G. (1991). Line shapes of field-induced blue-phase-III selective reflections. *Physical review letters*, 67(16), 2151.
71. Hornreich, R. M. (1991). Surface interactions and applied-field effects in cholesteric helicoidal and blue phases. *Physical review letters*, 67(16), 2155..
72. P. J. Collins, in *Handbook of Liquid Crystal Research*, ed. P. J. Collins and J. S. Patel, Oxford University Press, Oxford, 1997, p. 99.
73. H.-S. Kitzerow, H. Schmid, A. Ran , G. Heppke, A. M. Hikmet and J. Lub, *Liq. Cryst.*, 1993, 14, 911.
74. Alexander, G. P., & Yeomans, J. M. (2009). Numerical results for the blue phases. *Liquid Crystals*, 36(10-11), 1215-1227.
75. J. Fukuda, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, So Matter Phys.*, 2012, 85, 020701
76. H. Yoshida, Y. Tanaka, K. Kawamoto, H. Kubo, T. Tsuda, Fujii, S. Kuwabata, H. Kikuchi and M. Ozaki, *Appl. Phys. Express*, 2009, 2, 1201501.
77. F. Castles, F. V. Day, S. M. Morris, D.-H. Ko, D. J. Gardiner, M. Qasim, S. Nosheen, P. J. W. Hands, S. S. Choi, H. Friend and H. J. Coles, *Nat. Mater.*, 2012, 11, 599.
78. P. P. Crooker, in *Chirality in Liquid Crystals*, ed. H. S. Kitzerow and C. Bahr, Springer, New York, 2001, ch. 7, p. 186.
79. E. Mine Capar, “Comparison of structural properties of some liquid crystals” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007,9, 2968-2975
80. Peláez, J., & Wilson, M. (2007). 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), 2968-2975.
81. Yakuphanoglu, F., Okutan, M., Koysal, O., Ahn, S. M., & Keum, S. R. (2008). Dielectric anisotropy, and diffraction efficiency properties of a doped nematic liquid crystal. *Dyes and Pigments*, 76(3), 721-725.

82. Selevou, A., Papamokos, G., Yildirim, T., Duran, H., Steinhart, M., & Floudas, G. (2019). Eutectic liquid crystal mixture E7 in nanoporous alumina. Effects of confinement on the thermal and concentration fluctuations. *RSC advances*, 9(65), 37846-37857.
83. Jones, J. C. (2018). The fiftieth anniversary of the liquid crystal display. *Liquid Crystals Today*, 27(3), 44-70.
84. Lysetskyi Lonhin, "Liquid crystals as sensory and bioequivalent materials", monograph / Lisetskiy L. N.; NAS of Ukraine, NTK "Institute of monocrystals", Institute of scintillations. materials. - Kh.: ISMA, 2009. -- 242 p.
85. Esteves, C., Ramou, E., Porteira, A. R. P., Moura, A. J., Roque, A. C. A., "Seeing the Unseen: The Role of Liquid Crystals in Gas-Sensing Technologies." *Adv. Optical Mater.* 2020, 8, 1902117. <https://doi.org/10.1002/adom.201902117>
86. Mykytyuk, Z., Barylo, G., Virt, V. et al. "Optoelectronic Sensor Based on Liquid Crystal Substances for the Monitoring of Amino Acids" (2018). 2018 International Scientific-Practical Conference Problems of Infocommunications. Science and Technology (PIC S&T), 177-180.
87. Vistak, M.V. et al. (2017). "A liquid crystal-based sensitive element for optical sensors of cholesterol" *Funct. Mater.*, 24, 4.
88. Wójcik Waldemar, Mykytyuk Zinoviy, Vistak Maria et al. "Sensor optyczny z elementem ciekłokrystalicznym do wykrywania aminokwasów" (2020). *Przegląd Elektrotechniczny*, 96(4), 178-181.
89. 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>).
90. M. Vistak, V. Dmytrah, R. Fafula, I. Diskovskyi, Z. Mykytyuk, O. Sushynskyi, 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>).
91. 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>).
 92. 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>).
 93. Anderson, J.C., “Measuring breath acetone for monitoring fat loss: Review”, (2015). *Obesity*, 23, 2327–2334.
 94. Sun, M., Zhao, X., Yin, H. 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” (2015). *RSC Adv.*, 5, 71002–71010.
 95. Kim, I., Choi, S., Kim, S.; Jang, J. (2015). *Smart Sensors for Health and Environment Monitoring*; Springer: Dordrecht, The Netherlands, pp. 19–49.
 96. Baynes, H.W., “Classification, Pathophysiology, Diagnosis and Management of Diabetes Mellitus” (2015). *J. Diabetes Metab.* 6, 2.
 97. Lee, J., Ngo, J., Blake, D. et al., “Improved predictive models for plasma glucose estimation from multi-linear regression analysis of exhaled volatile organic compounds” (2009). *J. Appl. Physiol.*, 107, 155-160.
 98. Minh, T.D., Oliver, S.R., Ngo, J. et al., “Noninvasive measurement of plasma glucose from exhaled breath in healthy and type 1 diabetic subjects” (2011). *Am. J. Physiol. Endocrinol. Metab.*, 300, E1175.
 99. Righettoni, M., Schmid, A., Amann, A., Pratsinis, S.E., “Correlations between blood glucose and breath components from portable gas sensors and PTR-TOF-MS” (2013). *J. Breath Res.*, 7, 037110.

100. Miekisch, W., Schubert, J.K., “From highly sophisticated analytical techniques to life-saving diagnostics: Technical developments in breath Analysis” (2006). *TrAC Trends Anal. Chem.*, 25, 665–673.
101. Z. Mykytyuk, I. Kremer, M. Ivakh, I. Diskovskyi, S. Khomyak, Optical sensor with liquid crystal sensitive element for monitoring acetone vapor during exhalation, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2021
102. Cachelin, P., Green, J. P., Peijs, T., Heeney, M., & Bastiaansen, C. W. (2016). Optical acetone vapor sensors based on chiral nematic liquid crystals and reactive chiral dopants. *Advanced Optical Materials*, 4(4), 592-596.
103. Han, Y., Pacheco Morillo, K. B., Bastiaansen, C. W. M et al., “Optical monitoring of gases with cholesteric liquid crystals” (2010). *J. Am. Chem. Soc.*, 132(9), 2961-2967.IB
104. Kirchner N., Zedler L., Mayerhofer T.G., and Mohr G.J., “Functional liquid crystal films selectively recognize amine vapours and simultaneously change their colour” (2006). *Chem. Commun.*, 14, 1512.
105. Sutarlie, Laura & Qin, Hao & Yang, Kun-Lin., “Polymer stabilized cholesteric liquid crystal arrays for detecting vaporous amines” (2010). *The Analyst.*, 135, 1691-1696.
106. Bi, X., & Yang, K. L. (2008). Real-time liquid crystal-based glutaraldehyde sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 134(2), 432-437.
107. Fan, C. P., & Stephen, M. J. (1970). Isotropic-nematic phase transition in liquid crystals. *Physical Review Letters*, 25(8), 500.
108. Ward, C. A. (1983). Effect of concentration on the rate of chemical reactions. *The Journal of chemical physics*, 79(11), 5605-5615.
109. Chapman, O. L., & King, R. W. (1964). Classification of alcohols by nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 86(6), 1256-1258.
110. Bradley, R. J. (2000). Chemical properties of alcohols and their protein binding sites. *Cellular and Molecular Life Sciences CMLS*, 57(2), 265-275.

111. Rizk, H. A., & Elanwar, I. M. (1968). Dipole moments of glycerol, isopropyl alcohol, and isobutyl alcohol. *Canadian Journal of Chemistry*, 46(4), 507-513.
112. Jorge, M., Gomes, J. R., & Barrera, M. C. (2022). The dipole moment of alcohols in the liquid phase and in solution. *Journal of Molecular Liquids*, 356, 119033.
113. Singh, S. (2000). Phase transitions in liquid crystals. *Physics Reports*, 324(2-4), 107-269.
114. Fan, C. P., & Stephen, M. J. (1970). Isotropic-nematic phase transition in liquid crystals. *Physical Review Letters*, 25(8), 500.
115. Stephen, M. J., & Straley, J. P. (1974). Physics of liquid crystals. *Reviews of Modern Physics*, 46(4), 617.
116. Vistak, M., Sushynskyi, O., Mykytyuk, Z., Aksimentyeva, O., & Semenova, Y. (2015). Sensing of carbon monoxide with porous Al₂O₃ intercalated with Fe₃O₄ nanoparticles-doped liquid crystal. *Sensors and Actuators A: Physical*, 235, 165-170.
117. Gvozдовskyy I.A. 'Blue phases' of highly chiral thermotropic liquid crystals with a wide range of near-room temperature. *Liq.Cryst.*, 2015, v.42, No.10, p.1391-1404.
118. Johnson DL, Flack JH, Crooker PP. Structure and properties of the cholesteric blue phases. *Phys Rev Lett*. 1980, v.45, p.641–644.
119. Asiqur Rahman M.D., Mohd Said S., Balamurugan S. Blue phase liquid crystal: strategies for phase stabilization and device development. *Sci.Technol.Adv.Mater.*, 2015, v.16, No.3, 033501-1-21.
120. Gurboga B., Kemiklioglu E. Optical sensing of organic vapor using blue phase liquid crystals. *Liq.Cryst.*, 2022, v.49, No.11, p.1428-1435.
121. Yoshizawa, A. (2013). Material design for blue phase liquid crystals and their electro-optical effects. *RSC advances*, 3(48), 25475-25497.
122. Belyakov, V. A., & Dmitrienko, V. E. (1985). The blue phase of liquid crystals. *Soviet Physics Uspekhi*, 28(7), 535.

123. Meiboom, S., Sethna, J. P., Anderson, P. W., & Brinkman, W. F. (1981). Theory of the blue phase of cholesteric liquid crystals. *Physical Review Letters*, 46(18), 1216.
124. Crooker, P. P. (2001). Blue phases. *Chirality in liquid crystals*, 186-222.
125. O.V.Vashchenko, *Functional Materials*, 21, 482 (2014).
126. TCS3490 Datasheet
https://eu.mouser.com/datasheet/2/588/AMS_TCS3490_Datasheet_1v02-1214635.pdf
127. ATmega328 structure diagram:
<https://www.theengineeringprojects.com/2017/08/introduction-to-atmega328.html>