

З.М. Микитюк<sup>1</sup>, Ю.М. Качурак<sup>1</sup>, М.В. Вісьтак<sup>2</sup>, І.Т. Когут<sup>3</sup>, Р.Л. Політанський<sup>4</sup>,  
О.Й. Шимчишин<sup>1</sup>, І.С. Дісковський<sup>2</sup>, П.В. Ващенко<sup>5</sup>

## Індукована блакитна фаза холестерико-нематичних сумішей під дією парів ацетону

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

<sup>2</sup>Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького, Львів, Україна;

<sup>3</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ, Україна;

<sup>4</sup>Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, Чернівці, Україна;

<sup>5</sup>Інститут сцинтиляційних матеріалів, Національна Академія Наук України, Харків, Україна

Рідкі кристали можуть демонструвати структурний орієнтаційний порядок. Створення суміші з додаванням хіральних молекул до нематичного рідкого кристалу викликає спіральне закручування, вісь якого спрямована перпендикулярно до поверхні рідкокристалічної комірки. При нагріванні деяких холестеричних сумішей з досить коротким кроком спіралі (400-500 нм) до температури, близької, але все ж нижчої від температури основного переходу в ізотропний стан, у деяких випадках виникає так звана блакитна фаза. В роботі проведено дослідження щодо виявлення структурних проявів блакитної фази під дією парів хімічних речовин, зокрема, ацетону. Виявлено також основні залежності впливу ацетону на рідкокристалічну суміш залежно від концентрації. Двоступінчасте фазове перетворення від холестеричного рідкого кристалу до ізотропної рідини через проміжну блакитну фазу можна було чітко зафіксувати змінами в оптичному пропусканні. Можливі додатки обговорюються.

**Ключові слова:** рідкий кристал; E7; газовий сенсор; блакитна фаза; оптичний сенсор.

Подано до редакції 18.10.2023; прийнято до друку 13.02.2024.

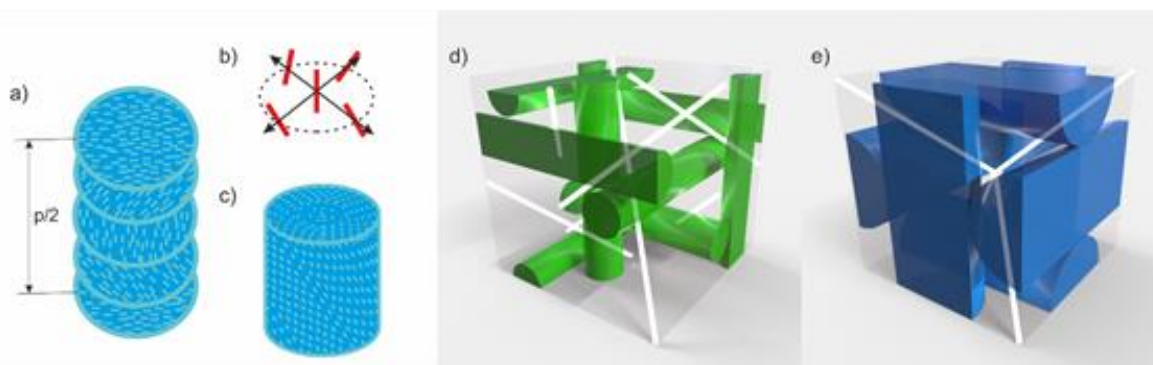
### Вступ

Для рідких кристалів характерне подвійне променезаломлення, оскільки вони мають оптичну анізотропію. Однак, деякі рідкокристалічні суміші, особливо в кубічній та блакитній фазах, виявляють оптичну ізотропію. Загалом блакитні фази характеризуються наявністю закручування у двох взаємно ортогональних напрямках, що в кінцевому підсумку призводить до утворення подвійно закручених циліндрів [1]. Блакитні фази є перспективними для виявлення органічних парів, демонструючи деякі переваги порівняно зі звичайними холестериками, зокрема, для виявлення толуолу, фенолу та 1,2 дихлорпропану [2, 3].

Кубічні рідкокристалічні фази з

репрезентативними тривимірними впорядкованими супрамолекулярними структурами, такими як взаємопроникаючі мережі та сфероїди, поширені в ліотропних рідких кристалах та існують у деяких термотропних рідких кристалах з амфіфільністю [4].

Серед інших також представлені холестерична і смектична блакитні фази. Холестеричні блакитні фази представляють особливий інтерес, оскільки вони мають решітку, структура якої стабілізована спотвореннями та дефектами решітки. Як правило, блакитні фази існують у вузькому діапазоні температур (менше 2 К) між ізотропною та хіральною нематичною фазою. Блакитні фази складаються з подвійних скручених циліндрів і поділяються на три категорії залежно від просторової структури циліндрів: блакитна фаза I (BPI), блакитна фаза II (BPII) і блакитна фаза III (BPIII).



**Рис. 1** а) холестеричний рідкий кристал з характерним закручуванням спіралі в напрямку, перпендикулярному до осі переважної орієнтації молекул (директора) б) схематичне зображення закручування спіралі у двох взаємно перпендикулярних напрямках - утворюється подвійний закручений циліндр, показаний на с). д) Структура блакитної фази I. е) Структура блакитної фази II. На основі зображень структури блакитних фаз з [9].

Перший і другий типи блакитної фази мають високопорядковану кубічну структуру. Кубічні блакитні фази активно досліджувалися до 1989 р. і були добре вивчені [5, 6].

У той же час на сьогодні структура блакитної фази третього типу не виявлена повністю. Відомо, що вона має дуже схожу симетрію до ізотропної рідкокристалічної фази. Серед детальних оглядів блакитних фаз варто виділити такі [7-8].

Блакитні фази потенційно корисні для застосування в пристроях відображення інформації, але основна складність для їх реалізації полягає в дуже коротких температурних діапазонах існування. Проте на сьогодні в роботі [9] були продемонстровані полімерно-стабілізовані блакитні фази, в яких температурний діапазон розширено до понад 60 К. Вони демонструють швидке електрооптичне перемикавання з часом відгуку  $10^{-4}$  с з стабілізованою блакитною фазою.

Стабілізовані блакитні фази рідкокристалічних сумішей також можна використовувати для виявлення речовин [2, 10-15].

Так, дослідження демонструють використання блакитної фази рідкокристалічної суміші для виявлення ксиленів, гептану, циклогексану, дихлорметану та етилового спирту [10]. Показана чутливість до виявлення токсичних органічних речовин, включаючи толуол, фенол і 1,2-дихлорпропан.

Інше дослідження демонструє використання проявів блакитної фази рідкокристалічної суміші нематика E7 і домішки S811 для виявлення біополімерів [15]. Схема експерименту подібна до наших попередніх робіт, однак використовувалися ступені зворотного переходу суміші, після нагрівання з проявами блакитної фази та більш комплексний підхід до побудови рідкокристалічної комірки.

На основі досліджень, що свідчать про можливість використання блакитних фаз для детектування парів органічних речовин, метою даної роботи було дослідження використання рідкокристалічних сумішей, у яких можливе утворення блакитних фаз (БФ) у певному інтервалі температур. У нашій попередній роботі [16] відзначено наявність певних аномалій у зміні

інтенсивності пропускання окремих кольорових ліній при температурах переходу холестеричної фази окремих сумішей у блакитну фазу (БФ). Детальний аналіз фізико-хімічних механізмів такої поведінки наведено в [17], де на основі ряду порівняльних експериментів чітко показано еквівалентність дії летких органічних речовин, що поглинаються рідким кристалом (РК) і ті ж речовини, що вводяться до складу рідкокристалічної суміші як домішки. Продемонстровані реакції з етанолом є досить типовими і для інших шкідливих органічних речовин.

## I. Методика експерименту

У дослідженні для виявлення парів ацетону використовувалася холестерично-нематична суміш нематика E7 і холестеричної домішки СВ15. Концентрація холестеринової домішки в суміші становила 38%. Температурні характеристики цієї суміші показують перехід в ізотропний стан при температурі близько 34-36 градусів Цельсія, тому при кімнатній температурі близько 20 градусів переходу не відбувається.

У процесі досліджень приготувану суміш наносили тонким шаром на спектрально-прозоре скло, яке поміщали в закриту ємність з фотовипромінювачем і фотоприймачем, а також ємність з ацетоном.

У результаті випаровування ацетону його концентрація в замкнутому об'ємі з часом зростала, що сприяло переходу рідкокристалічної комірки в ізотропний стан. Попередньою метою дослідження було визначення часових залежностей для перевірки можливостей створення ацетонового датчика на основі рідкокристалічної комірки.

Вимірювальний стенд складається з фотовипромінювача і фотоприймача. Фотовипромінювач представлений світлодіодом, а фотоприймач — матрицею фотодіодів, фотодіоди чутливі до трьох спектральних компонентів. Поступовий фазовий перехід рідкокристалічної суміші викликає відповідну зміну інтенсивності світлопропускання, що, відповідно, викликає зміну інтенсивності на фотодіоді, відображеної на графіках.

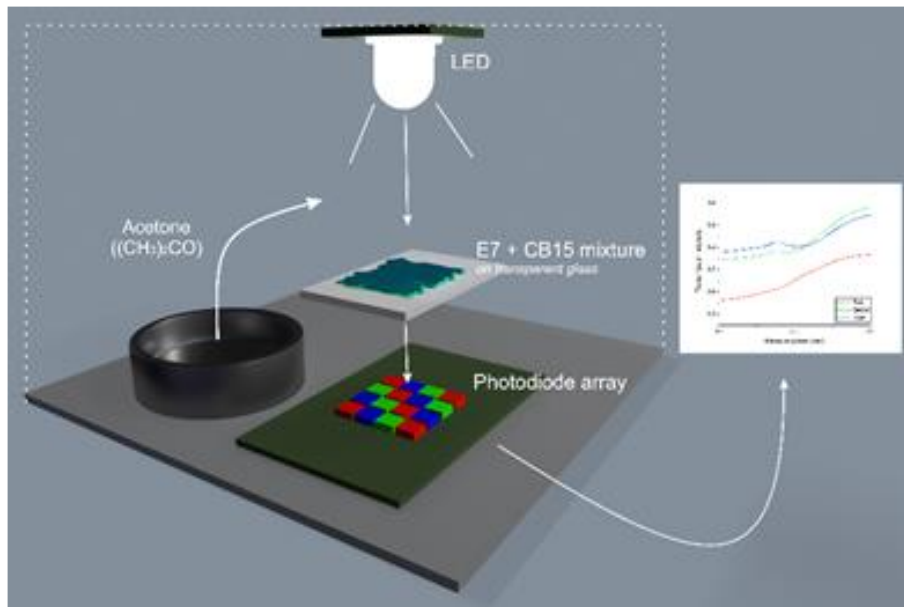


Рис. 2. Схема експериментальної установки.

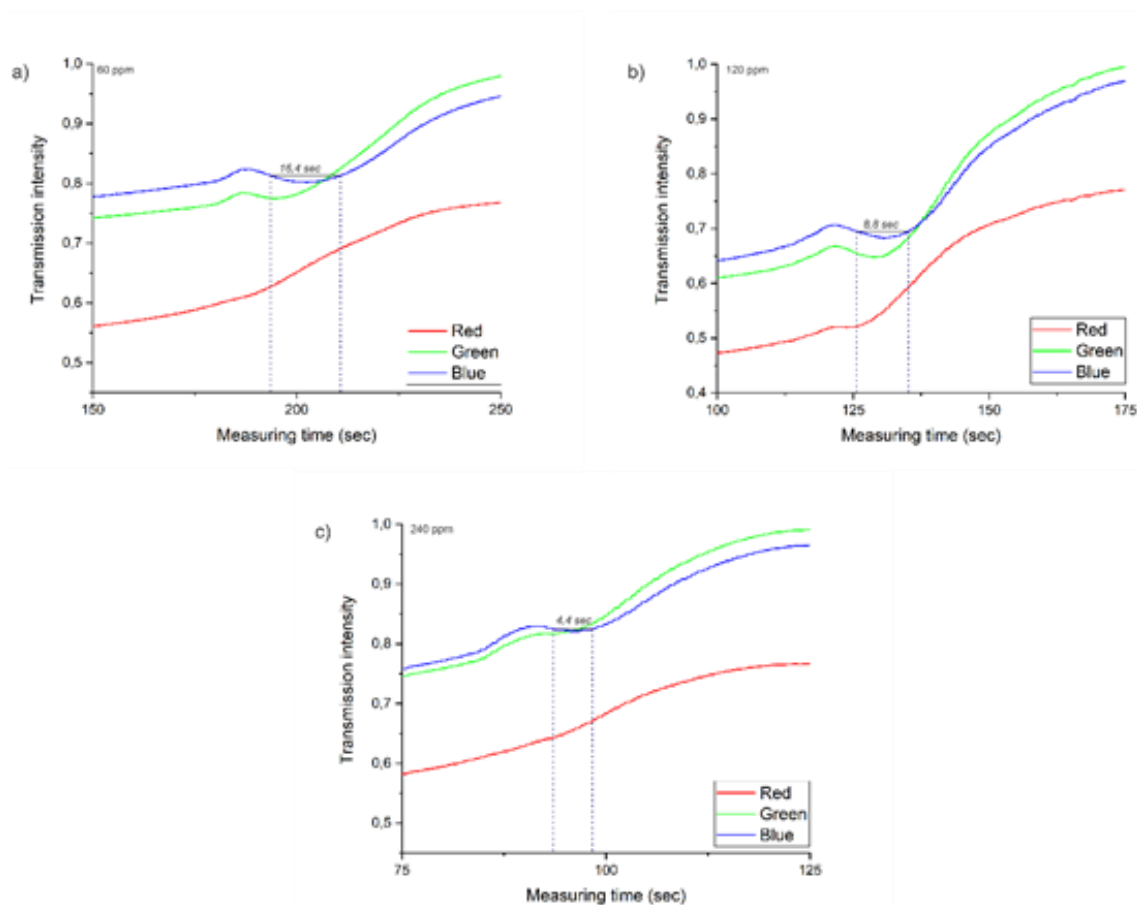


Рис.3. Графіки залежностей проміжку напів ширини існування блакитної фази, зі зростанням концентрації ацетону в вимірювальній ємності, 240 ppm (a), 120 ppm (b), 60 ppm (c).

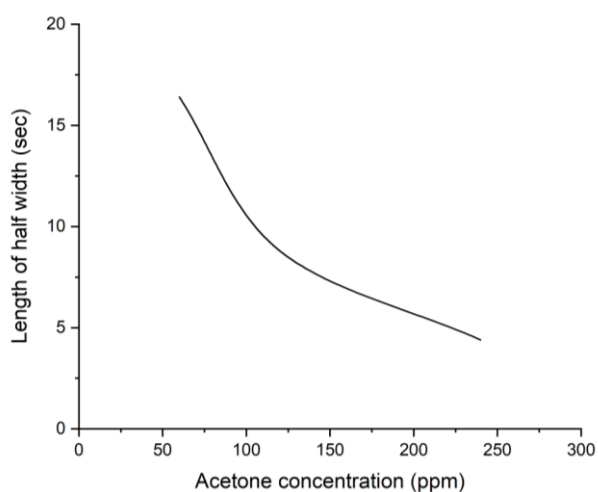
## II. Результати експерименту та їх обговорення

В результаті експерименту було виявлено прояви блакитної фази рідкокристалічної суміші, при

переході в ізотропний стан під дією ацетону. Добре видно, що для всіх трьох випадків введення ацетону (рис.3, a, b, c) процес реалізується в два етапи. Спочатку при малих кількостях поглиненого ацетону інтенсивність пропускання зменшується за рахунок утворення блакитної фази. При подальшій дії поглиненого ацетону відбувається перехід в ізотропну

фазу, про що свідчить нове збільшення оптичного пропускання. Крім того, ми провели схожі вимірювання залежності оптичного пропускання від температури, які також продемонстрували двостадійне перетворення (холестерична фаза – блакитна фаза – ізотропна рідина), таким же чином, як це було описано в роботі [17] для етанолу. Для реєстрації і обробки результатів вимірювання концентрації парів ацетону, перспективно видається також адаптація гібридної мікросистеми для біомедичних застосувань [18] з використанням інтегрального первинного перетворювача сигналів від фотодетектора на основі високочутливого КМОН-операційного підсилювача і його елементів [19,20].

Для виявлення залежностей між концентрацією парів ацетону в ємності досліджуваного пристрою та часом прояву блакитної фази рідкокристалічної комірки було побудовано додатковий графік. Він відображає залежність напівширини тимчасового прояву синьої фази для вимірної синьої складової спектру від концентрації ацетону. Серед вимірних концентрацій 0,4 мл (240 ppm), 0,2 мл (120 ppm), 0,1 мл (60 ppm).



**Рис. 4.** Зведений графік залежності тривалості напівширини синьої фази від концентрації ацетону.

Процес виявлення фазового переходу блакитної фази відбувається при постійній температурі 20 градусів Цельсія. Ацетон, введений в ємність з рідкокристалічної коміркою, поступово випаровується, що підвищує концентрацію парів ацетону в замкнутому об'ємі. Перехід

рідкокристалічної комірки відбувається поступово, і за результатами дослідів час переходу залежить від концентрації ацетону. Зокрема, можна стверджувати, що при збільшенні концентрації ацетону від 60 ppm до 120, а потім до 240 ppm інтервал існування блакитної фази становить відповідно 32, 16 і 8 секунд.

Оскільки подібний фазовий перехід відбувається при зміні температури, використання такої системи в середовищах зі зміною температури може давати помилкові показники. Зокрема, при підвищенні температури навколишнього середовища швидкість переходу в ізотропний стан буде вищою, ніж при тій же концентрації ацетону і стабільній температурі.

## Висновки

Рідкокристалічна блакитна фаза, що виникає в результаті дії парів ацетону на рідкокристалічну суміш, демонструє пряму залежність тривалості від концентрації ацетону. Сам фазовий перехід у цьому випадку схожий на температурний. Пряма залежність між концентрацією парів ацетону і тривалістю фазового переходу використовуваної комірки допускає можливість використання такої системи як сенсора. Двоетапний характер спостережуваних змін оптичного пропускання дозволяє розробити датчик парів, налаштований на певне порогове значення ефективної кількості пари. Проте, виходячи з попередніх робіт, можна стверджувати про наявну перехресну чутливість такої системи до інших речовин, зокрема спиртів та деяких інших органічних речовин. Недоліком використання такої комірки в якості датчика або детектора також є серйозна температурна залежність. За умови, якщо рідкокристалічна суміш легвана наночастинками золота або вуглецевими нанотрубками, також можна виявити деякі неорганічні речовини, зокрема попередні дослідження вказують на чутливість до CO<sub>2</sub>, NO.

**Микитюк З.М.** – д.т.н., проф.;  
**Качурак Ю.М.** – аспірант;  
**Вістак М.В.** – д.т.н., проф.;  
**Когут І.Т.** – д.т.н., проф.;  
**Політанський Р.Л.** – д.т.н., проф.;  
**Шимчишин О.Й.** – к.т.н., доцент;  
**Дісковський І.С.** – к.м.н., викладач;  
**Ващенко П.В.** – аспірант.

- [1] M.A. Bedolla Pantoja, Y. Yang, & N.L. Abbott, *Toluene-induced phase transitions in blue phase liquid crystals*. Liquid Crystals, 46 (13-14), 1925 (2019); <https://doi.org/10.1080/02678292.2019.1633432>.
- [2] B. Gurboga, E. Kemiklioglu, *Optical sensing of organic vapor using blue phase liquid crystals*. Liquid Crystals, 49(11), 1428 (2022); <https://doi.org/10.1080/02678292.2022.2038294>.
- [3] Y. Yang, Y.K. Kim, X. Wang, M. Tsuei, & N.L. Abbott, *Structural and optical response of polymer-stabilized blue phase liquid crystal films to volatile organic compounds*. ACS Applied Materials & Interfaces, 12(37), 42099 (2020); <https://doi.org/10.1021/acsami.0c11138>.
- [4] A. Yoshizawa, *Material design for blue phase liquid crystals and their electro-optical effects*. RSC advances, 3(48), 25475 (2013); <https://doi.org/10.1039/c3ra43546f>.
- [5] V.A. Belyakov, & V.E. Dmitrienko, *The blue phase of liquid crystals*. Soviet Physics Uspekhi, 28(7), 535 (1985); <https://doi.org/10.1070/PU1985v028n07ABEH003870>.

- [6] S. Meiboom, J.P. Sethna, P.W. Anderson, & W.F. Brinkman, *Theory of the blue phase of cholesteric liquid crystals*. Physical Review Letters, 46(18), 1216 (1981); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.46.1216>.
- [7] P.P. Crooker, Blue phases. Chirality in liquid crystals, 186 (2001).
- [8] P. Oswald, P. Pieranski, *Nematic and cholesteric liquid crystals: concepts and physical properties illustrated by experiments*. CRC press, (2005); <https://doi.org/10.1201/9780203023013>.
- [9] H. Kikuchi, M. Yokota, Y. Hisakado, H. Yang, & T. Kajiyama, *Polymer-stabilized liquid crystal blue phases*. Nature materials, 1(1), 64 (2002); <https://doi.org/10.1038/nmat712>.
- [10] D.S. Hou, L. Zheng, D.P. Sun, X. Zhou, J.L. Zhu, & W.M. Han, *Polymer-stabilized blue phase liquid crystal sensor for sensitive and selective detection of organic vapors*. Liquid Crystals, 49(2), 201 (2022); <https://doi.org/10.1080/02678292.2021.1951381>.
- [11] Z. Hotra, Z. Mykytyuk, O. Sushynskyy, O. Hotra, O. Yasnynska, P. Kisała, *Sensor systems with optical channel of information transferring*. Przegląd Elektrotechniczny, 86 (10), 21(2010)/
- [12] W. Wójcik, Z. Mykytyuk, M. Vistak, G. Barylo, R. Politynskiy, I. Diskovskiy, I. Kremer, M. Ivakh, W. Kotsun, *Optical sensor with liquid crystal sensitive element for amino acids detection* Przegląd Elektrotechniczny, 96 (4), 178 (2020). <https://doi.org/10.15199/48.2020.04.37>.
- [13] Z. Mykytyuk, I. Kremer, M. Ivakh, I. S. Diskovskiy, and S. V. Khomyak, *Optical sensor with liquid crystal sensitive element for monitoring acetone vapor during exhalation*, Mol. Cryst. 721, 24 (2021); <https://doi.org/10.1080/15421406.2021.1905273>.
- [14] W. Wojcik, M. Vistak, Z. Mykytyuk, R. Politynskiy, I. Diskovskiy, O. Sushynskiy, I. Kremer, T. Prystay, A. Jaxylykova, I. Shedreyeva, *Technical solutions and SPICE modeling of optical sensors*, Przegląd Elektrotechniczny, 96 (10), 102 (2020);. <https://doi.org/10.15199/48.2020.10.18>.
- [15] M.J. Lee, C.H. Chang, & W. Lee, *Label-free protein sensing by employing blue phase liquid crystal*. Biomedical Optics Express, 8(3), 1712 (2017). <https://doi.org/10.1364/BOE.8.001712>.
- [16] Z. Mykytyuk, H. Barylo, I. Kremer, M. Ivakh, Y. Kachurak, & I. Kogut, *Features of the transition to the isotropic state of the liquid crystal sensitive element of the gas sensor under the action of acetone vapor*. Physics and Chemistry of Solid State, 23(3), 473 (2022); <https://doi.org/10.15330/pcss.23.3.473-477>.
- [17] I.A. Gvozdevskyy, 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*. Functional Materials, 30(2), 303 (2023); <https://doi.org/10.15407/fm30.02.303>.
- [18] B. S. Dzundza, I.T. Kohut, V.I. Holota, L.V. Turovska, M.V. Deichakivskiy, *Principles of construction of hybrid microsystems for biomedical applications*. Physics and Chemistry of Solid State, 23(4), 776 (2022); <https://doi.org/10.15407/fm30.02.303>.
- [19] I. Kogut, B. Dzundza, V. Holota, O. Bulbuk, V. Fedoriuk, & L. Nykyruy, *Modeling of integrated signal converters for biomedical sensor microsystems*. Physics and Chemistry of Solid State, 24(3), 515 (2023); <https://doi.org/10.15330/pcss.24.3.515-519>.
- [20] I.T. Kogut, A.A. Druzhinin, V.I. Holota, *3D SOI Elements for System-on-Chip Applications*. Advanced Materials Research, 137 (2011); <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.276.137>.

Z.M. Mykytyuk<sup>1</sup>, Y.M. Kachurak<sup>1</sup>, M.V. Vistak<sup>2</sup>, I.T. Kogut<sup>3</sup>, R.L. Politynskiy<sup>4</sup>,  
O.Y. Shymchyshyn<sup>1</sup>, I.S. Diskovskiy<sup>2</sup>, R.V. Vashchenko<sup>5</sup>

## Induced blue phase of cholesteric-nematic mixtures under the action of acetone vapors

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

<sup>2</sup>Danylo Halytsky Lviv National Medical University, Lviv, Ukraine;

<sup>3</sup>Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraine;

<sup>4</sup>Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, Chernivtsi, Ukraine;

<sup>5</sup>Institute for Scintillation Materials, National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, Ukraine,

Liquid crystals can exhibit structural orientational order. The creation of a mixture with the addition of chiral molecules to the nematic liquid crystal induces helical twisting, the axis of which is directed perpendicular to the cell surfaces. When some cholesteric mixtures with a sufficiently short spiral pitch (up to 400-500 nm) are heated to a temperature close to, but still lower than, the temperature of the main transition to the isotropic state, in some cases the so-called blue phases can be formed. We carried out a study on the detection of structural manifestations of the blue phase under the action of vapors of chemical substances, in particular acetone. The main dependences of effect of acetone on the liquid crystal mixture depending on the concentration were also revealed. The two-stage phase transformation from cholesteric liquid crystal to the isotropic liquid via the intermediary blue phase could be clearly recorded by changes in optical transmission. Possible applications are discussed.

**Keywords:** liquid crystal; E7; gas sensor; blue phase; optical sensor.