

向列相液晶分子结构与黏度关系研究 及 BPNN-QSAR 模型建立*

陈红梅 李世伟 李凯靖 张智勇 陈浩 王婷婷†

(武汉轻工大学化学与环境工程学院, 武汉 430023)

(2023 年 11 月 6 日收到; 2023 年 12 月 22 日收到修改稿)

用于光学、微波通信调谐等器件的向列相液晶材料需要具备高响应速度来实现应用需求. 液晶器件响应速度与液晶的旋转黏度、液晶的双折射率等因素相关. 微波器件用向列相液晶, 常采用大 π -电子共轭体系、大极性基团来提高液晶分子的双折射率和介电各向异性, 实现宽相位调制量, 也因此增大了液晶材料黏度, 影响了微波器件的响应速度. 本文以液晶黏度因素为主线, 对本课题组设计合成的 42 种向列相液晶在 25 °C 时的黏度用旋转流变仪进行测试, 从液晶化合物的结构角度分析影响液晶黏度的因素. 首次建立向列相液晶分子结构与黏度的 BPNN-QSAR 定量构效模型, 模型测试组预测值跟真实值之间的相关系数 $q^2 = 0.607 > 0.5$, 说明模型可用于液晶化合物的黏度性能预测, 并对影响黏度性能的分子结构描述符进行了探讨. 从实际应用出发结合本课题研究, 设计了两个系列 7 个大双折射率液晶分子, BPNN 模型测试黏度量度小于同类型分子, 实验测试值与模型测试值相近.

关键词: 向列相液晶, 黏度, 分子结构, 定量构效关系

PACS: 61.30.Vx, 78.20.Jq, 42.70.Df, 32.30.Bv

DOI: 10.7498/aps.73.20231763

1 引言

低黏度、高响应速度的向列相液晶 (nematic liquid crystal, NLC) 材料一直是液晶光学应用领域的核心研究课题, 除了平面显示, 其在波前校正、相位延迟、调谐滤波、强度调制等领域^[1-4], 都具有高速应用的迫切需求. 随着现代信息和无线通信技术的发展, NLC 作为电控调谐的关键材料用于微波相控阵移相器、可重构天线、反射阵列、偏振器等可调谐微波通讯器件^[5-8], 以实现 5G、6G、卫星通信等对微波器件小型轻量, 宽相位调制, 低工作电压、信息高速传输的工作要求^[9]. 越来越多的应用场景, 需要 NLC 材料具有更快的响应速度. 为获得高响应, 2017 年在日本与英国相继报道发现

具有铁电向列相的液晶分子 (ferroelectric nematic liquid crystals, NF)^[10,11], 对具有超高介电强度、强非线性光学响应、超快电场响应特性的可自发极化的 NF 的研究便成为近几年液晶领域的热点, 铁电性带来的高介电性能也有望成为下一代快速响应的柔性光电器件关键液晶成分^[12]. 但 NF 室温稳定性差、溶解性低, 其结构和相形成机理尚不清楚, 仍有许多困难需要克服^[13]. 双频液晶 (dual-frequency liquid crystal, DFLC) 是一种能够随电场频率改变介电各向异性的液晶材料, 用于光电器件中可快速提高器件响应速率, 但双频液晶的转换频率较高, 目前高频、超高频驱动电路和芯片无法满足双频液晶使用要求, 限制了双频液晶的实际应用^[14,15]. NF 和 DFLC 这两类材料和 NLC 相比, 目前来看都有很大缺陷, 因此对高速响应的 NLC 材

* 国家装发部预研基金 (批准号: 61409230701) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: 1125364902@qq.com

料研究, 显得尤为重要.

降低液晶材料的旋转黏度 (γ_1) 和减小液晶盒厚度 (d) 是提高液晶器件响应速度的最好方法^[16]. 在微波通讯中, 通过增大双折射率 ($\Delta n \geq 0.35$) 实现液晶微波器件宽相位调制量 ($\Delta\varphi$)^[17,18] 的同时, 还可减小液晶盒厚度, 一定程度上提高微波器件响应速度^[4]. 在液晶分子的刚性中心基团中引入不饱和和环 (如苯环、嘧啶等)、不饱和键 (如双键、三键等), 或选择同样具有不饱和特性的强极性基团 (如氰基、异硫氰基等) 作为端基是延长 π 电子共轭长度、提高 Δn 值最有效的方法^[19]. 但随着苯环数目增多, 液晶分子的刚性长度增大, 势必导致分子间的作用力增大, 宏观效果上黏度增大, 室温下易结晶析出^[4,20].

基于不同的测试方法, NLC 的黏度常用室温下液晶的剪切黏度 η (Pa·s) 表征, 其中 γ_1 为液晶分子绕垂直于指向矢的方向转动的特殊剪切黏度, 定义为旋转黏度, γ_1 与液晶的响应速度成反比^[21]. 虽然 η 和 γ_1 是两个独立的量, 但在 10 K 下时, η/γ_1 的测试结果成正比关系, 这种线性关系在液晶由清亮点 (T_{NI}) 转为各向同性时表现更好, 在这个温度区间可直接用 η 代替 γ_1 使用; 在较低温度下 γ_1 的计算需要使用特征温度 $T^* = T_{NI} + 0.35$ K 来关联 η , η 和 γ_1 的两种相关性的数学推导及实验验证都说明通过剪切黏度测量可确定旋转黏度^[22]. 基于剪切黏度与旋转黏度的相关性, 本文采用文献^[23] 中测量最多的液晶剪切黏度 η 来讨论分析液晶的黏度性能.

低黏度液晶材料的研究近几年较少. 2009 年, Gauza 等^[24,25] 报道了侧链二氟三苯类化合物及其混合物表现出较高的双折射率和较低的旋转黏度. 2010—2012 年, 本课题组刘运、邓萌萌等^[26,27] 研究的二氟亚甲基桥键双环类、二氟亚甲基苯类液晶化合物作为混合液晶主要组分或溶剂, 因熔点低、低温黏度性能优异, 可显著提高液晶的低温响应速度; 2015 年, Soltanide 等^[28] 报道链长和核心结构在相稳定性和增强自发极化、响应速度及旋转黏度值方面起着重要作用. 本文结合课题组前期研究, 从已合成的 190 多种高介电各向异性、低介电损耗的液晶化合物中, 选择了 42 种结构相似的 NLC 在恒温 (25 °C) 下进行黏度测试. 从液晶分子结构组成, 分析比较液晶化合物的黏度特性, 总结低黏度液晶化合物结构规律.

定量构效关系 (quantitative structure- activity relationship, QSAR) 是应用化学理论和各种数学计算与统计分析方法建立合理的数学模型, 用于定量描述化合物的结构参数与性能之间的相互关系, 反向传播神经网络 (back propagation neural network, BPNN) 是其中应用最广泛的处理复杂的网络系统和非线性转换^[29] 的自适应神经网络计算机模型. 建模过程无需输入输出变量之间的数学关系, 即可直接有效分析包含多个变量的系统, 通过反映分子结构特征的各种参数 (描述符) 来描述分子结构特征^[30] 建立定量预测模型^[31]. 本文将 QSAR 建模概念首次应用于液晶黏度分析, 对选择的 42 个 NLC 化合物的分子结构与黏度数据关系进行 BPNN-QSAR 分析, 建立了一个稳定性高、预测能力较好的模型, 并对影响黏度性能的分子结构描述符进行了探讨, 为设计合成黏度低、响应速度快、品质优异的微波用液晶材料提供理论指导.

2 实验与计算

2.1 材料与试剂

4-氰基-4'-戊基联苯 (5CB), 上海安谱实验科技有限公司; 42 个单体 NLC, 本课题组.

2.2 仪器与设备

DHR-1 流变仪, 美国 TA 公司; DHJF-8002 低温搅拌反应器, 郑州长城科工贸易有限公司; FCDE160 真空干燥箱, 杰锐工业设备 (东莞) 有限公司; AL204 电子天平, 梅特勒-托利多仪器 (上海) 有限公司; MYP19-2 恒温磁力搅拌器, 上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司.

2.3 恒温液晶黏度试验

以互溶性好、熔点较低的液晶化合物 5CB 为溶剂 (母体液晶), 根据流变仪样品用量要求, 将 42 个向列相液晶配置成摩尔质量占比 8% 的 0.004 mol 混合液晶并放入带磁力搅拌的烘箱中充分加热溶解, 根据各目标液晶化合物 T_{NI} 调整温度设置, 搅拌时间不少于 30 min. 设置流变仪测试温度 25 °C, 按 GB/T 33061.10-2016 动态力学性能要求进行样品黏度测试. 以上操作在千级超净实验室进行.

2.4 液晶黏度 BPNN-QSAR 模型建立

为方便统计分析, 本文使用各液晶化合物在 5CB 的混合液晶黏度来代表各向列相液晶单体黏度; 以标准量-液晶黏度量度 VM 表征不同液晶化合物的黏度性能, 转化公式为^[32]

$$VM = \lg \eta, \quad (1)$$

$$\Delta VM = VM_{\text{pred}} - VM_{\text{expt}}, \quad (2)$$

$$\delta = \frac{2\Delta VM}{VM_{\text{expt}} + VM_{\text{pred}}}. \quad (3)$$

式中, ΔVM 为绝对误差, δ 为相对误差, VM_{expt} 为实验黏度量度, VM_{pred} 为预测黏度量度.

从样本分子中随机选出 8 个作为测试组, 用于检测模型的预测能力, 其余 34 个分子作为训练组, 用于建立 BPNN 模型. 所有液晶化合物的分子结构在 Chem Bio Office 2014 中生成, 输入 TRIPOS SYBYLX 1.1 进行能量最小化处理并生成数据库文件. 采用 DISCOVERY STUDIO 2.5 软件计算

分子结构描述符, 分子的立体结构、取代基和电性效应、拓扑结构等为选择分子结构描述符的依据 (包括脂溶性参数、二维拓扑学参数以及三维 Jurs 参数等), 建立 BPNN 模型, 神经网络隐含层的神经元数目由软件自动优化确定. 交叉验证方法采用留一 (leave one out, LOO) 法.

3 结果与讨论

3.1 恒温液晶黏度试验

向列相液晶的分子结构主要包括中心基团和末位端基, 中心基团主要由环状结构构成, 环状结构之间可以引入桥键, 环上可以引入侧位取代基^[19]. 表 1 为液晶化合物相变温度及 25 °C 测试黏度值.

3.1.1 中心基团的核心单元对向列相液晶黏度的影响

向列相液晶分子核心单元至少需要两个环结

表 1 液晶化合物相变温度及 25 °C 测试黏度值

Table 1. Phase transition temperature and 25 °C test viscosity value of liquid crystal compounds.

序号	化合物	分子结构	分子量/(g·mol ⁻¹)	液晶黏度 η /(mPa·s ⁻¹)	相变温度 T /°C
1	3CC2		236.25	19.647	Cr -8.3 N 93.0 Iso
2	3CC4		264.28	20.983	Cr -10.9 N 66.8 Iso
3	5CPF		248.19	23.914	Liquid
4	3CPO1		232.18	21.619	Cr 32.0 Iso
5	5PP1		238.17	22.624	Cr 48.0 Iso
6	3GPS		271.08	24.313	Cr 45.0 Iso
7	2CPUS		357.14	23.961	Cr 50.0 N 175.0 Iso
8	5CPUS		399.18	24.874	Cr 50.5 N 196.3 Iso
9	3PGUF		344.12	24.694	Cr 62.5 Iso
10	5PGUF		372.15	25.021	Cr 56.4 Iso

表 1 (续) 液晶化合物相变温度及 25 °C 测试黏度值
Table 1 (continued). Phase transition temperature and 25 °C test viscosity value of liquid crystal compounds.

序号	化合物	分子结构	分子量/(g·mol ⁻¹)	液晶黏度 η /(mPa·s ⁻¹)	相变温度 T /°C
11	5PGUS		411.13	26.486	Cr 57.4 N 159.2 Iso
12	5CPGUF		454.23	25.983	Cr 62.23 S 70 N 215 Iso
13	5CPGUS		493.21	26.400	Cr 71.53 N 234.15 Iso
14	5PGUOCF3		438.14	26.242	Cr 47.4 N 69.3 Iso
15	5CPGUOCF3		520.22	26.558	Cr 58.10 S 82.6 N 230.35 Iso
16	4PGPUF		434.17	24.884	Cr 96.8 SmC 111.9 SmA 214.6 N 231.4 Iso
17	5PP(2)GIP4		478.30	26.865	Cr 53.55 S 72.65 N 109.84 Iso
18	3PUQUF		428.10	25.191	Cr 47.2 Iso
19	3PGUQUF		522.12	26.205	Cr 88 N 135 Iso
20	3CEPC3		370.29	21.039	Cr 116.7 N 205.9 Iso
21	2CEPPN		333.17	21.072	Cr 89.0 N 245.6 Iso
22	3CPEP3		364.24	22.042	Cr 100.7 N 202.9 Iso
23	3CPEGN		365.18	23.498	Cr 107.1 N 214.4 Iso
24	2PEPN		251.09	20.946	Cr 77.6 N 80.9 Iso
25	3PEPN		265.11	22.869	Cr 108.1 N 113.5 Iso 51.9 N
26	4PEPN		279.13	24.478	Cr 71.3 N 74.2 Iso
27	3PTGS		295.08	22.476	Cr 55.22 S 69.37 Iso
28	5PTGS		323.11	23.248	Cr 50.59 N 90.59 Iso

表 1 (续) 液晶化合物相变温度及 25 °C 测试黏度值
Table 1 (continued). Phase transition temperature and 25 °C test viscosity value of liquid crystal compounds.

序号	化合物	分子结构	分子量/(g·mol ⁻¹)	混晶黏度 η /(mPa·s ⁻¹)	相变温度 T /°C
29	7PTGS		351.15	24.016	Cr 41.98 N 45.06 Iso
30	5PTPO2		292.18	21.512	Cr 65.6 N 95.3 Iso 88.3 N
31	5PTUS		341.1	22.577	Cr 43.99 Iso
32	5CPTUS		423.18	22.974	Cr 62 N 228 Iso
33	5PPTUS		417.14	23.809	Cr 55.0 S 119.0 N 208.5 Iso
34	4PUTGS		421.11	22.559	Cr 93 Iso
35	2PTPP3		360.17	22.768	Cr 73.5 N 186 Iso
36	3PTPP2		360.17	22.583	Cr 73 N 189 Iso
37	3PTPP4		388.20	23.682	Cr 66.1 S 88.0 N 169.5 Iso
38	4PTPP3		388.29	23.445	Cr 38.5 S 60.0 N 174.0 Iso
39	4PTGTP4		444.21	26.201	Cr 78 N 180 Iso
40	4PTGTP5		458.22	26.918	Cr 72.12 N 172.81 Iso
41	5PP(1)PUF		444.21	25.014	Cr 76.9 N 127.6 Iso
42	5PPI(1)PUF		444.21	24.608	Cr 77.4 N 134 Iso
43	5CB		249.15	25.010	Cr 24 N 35.3 Iso

注: Cr, 各向异性晶体相; S, 近晶相; N, 向列相; Iso, 各向同性; SmA, SmA相态; SmC, SmC相态.

构才能形成液晶相^[33], 本节主要讨论组成中心基团最为常见的苯环与环己烷两个环结构对黏度的影响.

由表 1 可知, 3CC2 和 3CC4 黏度相较其他液晶化合物整体偏低; 对比 5PTUS, 5CPTUS 和 5PPTUS, 5PTUS 黏度较 5CPTUS 低, 5CPTUS 黏度较 5PPTUS 低. 苯是不饱和共轭结构, 可极化性大, 苯环数目增加增大了分子的长径和分子量, 也增加了分子结构的刚性. 联苯共轭性较环己基苯强, 电子云分布更为紧密, 分子间作用力强, 黏度变大; 环己基虽是柔性基团, 但其增加了分子的长径和分子量, 同样导致黏度增加, 但环己基使得液晶黏度增大的程度小于苯环.

3.1.2 桥键对液晶黏度的影响

表 1 中 2PEPN, 5PTGS 是在联苯中引入桥键酯基 ($-\text{CO}_2-$) 和三键 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$) 的液晶化合物, 与 5PP1, 5PGUS 联苯和三联苯液晶化合物黏度对比, 发现含有桥键的液晶化合物的黏度偏低; 对比 5CPUS, 5CPTUS 和 5PPTUS, 尽管 5CPTUS 和 5PPTUS 分子的长度有所增加, 5PPTUS 苯环取代了环己烷, 含有桥键的液晶化合物的黏度依然低于 5CPUS. 酯基 ($-\text{CO}_2-$) 是最普遍使用的稳定且易合成的连接基团, 它可以降低液晶的熔点和黏度. 三键的引入使分子保持刚性线性, 增加分子的共轭性, 增加程度虽不如苯环, 但也不会使黏度增加.

3.1.3 侧位取代基对液晶黏度的影响

中心基团相同, 液晶分子侧位取代基和侧位取代位点不同对液晶化合物的介晶性质有不同的影响^[20]. 表 1 中的 5PP(1)PUF 与 5PPI(1)PUF, 中心基团与端基结构相同, 甲基邻位取代黏度大于间位取代, 可能是间位引入 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 较邻位对苯环之间二面角影响大, 影响了液晶分子线性共轭程度, 导致黏度增大^[34]. 侧位氟取代的数量会影响液晶黏度, 环数目相同时, 5PTUS 黏度小于 5PTGS, 说明引入氟原子可以降低液晶化合物黏度.

3.1.4 正烷基端基链对液晶黏度的影响

液晶分子末端基团的烷基链长度不同, 黏度也不同^[35]. 表 1 中, 对比 3CC2, 3CC4 与 3PTGS, 5PTGS, 7PTGS 两组正烷基端基链碳个数不同

的液晶化合物黏度数据: 烷基链长度增加, 液晶化合物的黏度增大. 烷基链长的增加, 增加了液晶分子长度和分子量, 分子转动时产生的分子阻力增大, 液晶分子黏度增大. 分子量增大, 分子间色散作用力增大, 黏度增加. 分子末端柔性链长增加, 长链彼此吸引且纠缠, 近晶相倾向也会增加. 但为了保持液晶化合物具有较宽相态, 取代基的长度不应太短.

3.1.5 极性端基 ($-\text{F}$ 、 $-\text{NCS}$) 对液晶黏度的影响

$-\text{F}$ 、 $-\text{NCS}$ 是用于微波液晶最多的两种极性端基, 表 1 中 5PGUF, 5PGUS 与 5CPGUF, 5CPGUS 两组液晶化合物, 极性端基为 $-\text{NCS}$ 的液晶化合物黏度大于端基为 $-\text{F}$ 的液晶化合物. 根据经验规律, 端基极性较大和液晶清亮点较高的液晶, 黏度也较大. 由表 1 可知, 氟原子在侧位及端基取代, 都可以降低液晶化合物黏度.

3.1.6 分子长度对液晶黏度的影响

前面分析可知, 液晶分子中心基团和端基链的长度 (主要是烷基链) 越长, 液晶黏度越大. 绝大多数非极性中心基团、正烷基端基链都是非极性的, 这些基团的相互作用主要是色散力. 相对于极性基团对黏度的影响作用来说, 色散力显得较弱. 但是即使极性基团相同, 中心基团和端基链使液晶分子长度增加时也会很大程度上影响液晶化合物的黏度. 宏观上讲, 尺寸越大、质量越大、转动惯量越大的液体转动越困难, 黏度也越大.

3.2 BPNN-QSAR 模型的建立与检验

通过对神经网络的多次训练与优化, 由训练组获得的最优网络结构为 12-4-1, 其中输入层为 12 个变量 (结构描述符), 隐含层为 4 个节点, 输出层为 1 个变量 (VM). 所得模型的拟合结果列于表 2 中, 表 3 为 34 个训练组液晶化合物与 8 个测试组液晶化合物实验黏度量度与预测黏度量度.

表 2 中的相关系数 R^2 和交叉验证相关系数 R^2 (cross-validated) 由训练组给出, 它们分别代表了

表 2 BPNN 模型的结果
Table 2. Results of BPNN model.

网络结构	R^2	R^2 (cross-validated)	q^2
12-4-1	0.9238	0.5089	0.6070

表 3 训练组与测试组液晶化合物的试验黏度量度及预测黏度量度
Table 3. VM_{expt} and VM_{pred} of liquid compounds in the training group and test group.

No.	Compounds	$\eta/(\text{mPa}\cdot\text{s})$	VM_{expt}	VM_{pred}	ΔVM	δ
1*	3CC2	19.647	1.293	1.319	0.026	0.020
2	3CC4	20.983	1.322	1.318	0.004	0.003
3	5CPF	23.914	1.379	1.376	0.002	0.002
4	3CPO1	21.619	1.335	1.336	0.001	0.001
5	5PP1	22.624	1.355	1.357	0.002	0.001
6	3GPS	24.313	1.386	1.363	0.023	0.017
7*	2CPUS	23.961	1.380	1.378	0.002	0.001
8	5CPUS	24.874	1.396	1.401	0.006	0.004
9	3PGUF	24.694	1.393	1.396	0.004	0.002
10*	5PGUF	25.021	1.398	1.405	0.006	0.004
11	5PGUS	26.486	1.423	1.425	0.002	0.001
12	5CPGUF	25.983	1.415	1.414	0.000	0.001
13	5CPGUS	26.400	1.422	1.418	0.004	0.003
14	5PGUOCF3	26.242	1.419	1.417	0.002	0.001
15	5CPGUOCF3	26.558	1.424	1.424	-0.001	0.000
16	4PGPUF	24.884	1.396	1.410	0.014	0.010
17	5PP(2)GIP4	26.865	1.429	1.426	0.003	0.002
18	3PUQUF	25.191	1.401	1.411	0.010	0.007
19	3PGUQUF	26.205	1.418	1.411	0.007	0.005
20	3CEPC3	21.039	1.323	1.326	0.003	0.002
21	2CEPPN	21.072	1.324	1.320	0.003	0.003
22	3CPEP3	22.042	1.343	1.344	0.001	0.001
23	3CPEGN	23.498	1.371	1.365	0.006	0.004
24	2PEPN	20.946	1.321	1.341	0.020	0.015
25*	3PEPN	22.869	1.359	1.353	0.006	0.004
26	4PEPN	24.478	1.389	1.365	0.024	0.017
27	3PTGS	22.476	1.352	1.347	0.005	0.004
28*	5PTGS	23.248	1.366	1.372	0.006	0.004
29	7PTGS	24.916	1.396	1.401	0.004	0.004
30	5PTPO2	21.512	1.333	1.337	0.004	0.003
31	5PTUS	22.577	1.354	1.364	0.011	0.007
32	5CPTUS	22.974	1.361	1.367	0.006	0.004
33*	5PPTUS	23.809	1.377	1.427	0.050	0.036
34	4PUTGS	22.559	1.353	1.364	0.011	0.008
35	2PTPP3	22.768	1.357	1.353	0.004	0.003
36	3PTPP2	22.583	1.354	1.345	0.009	0.007
37*	3PTPP4	23.682	1.374	1.374	-0.001	0.001
38	4PTPP3	23.445	1.370	1.366	0.004	0.003
39*	4PTGTP4	26.201	1.418	1.398	0.020	0.014
40	4PTGTP5	26.918	1.430	1.427	-0.003	0.002
41	5PP(1)PUF	25.014	1.398	1.412	0.014	0.010
42	5PPI(1)PUF	24.608	1.391	1.406	0.015	0.011

注: *为测试组数据.

BPNN 模型的稳定性和内部预测能力. 从结果看, 模型具有优良的稳定性和一定的预测能力. 对一个定量构效关系模型预测能力的评价更重要的是通过测试组来完成, 表 2 中测试组的相关系数 q^2 , 代表了模型的外部预测能力. q^2 参考文献 [36] 中 (2) 式计算得到. 通常, $q^2 > 0.5$ 时, 认为模型具有可信的预测能力 [32,36], 本模型 q^2 计算结果为 0.6070, 说明模型满足预测能力要求. 图 1 是 8 个测试组和 34 个训练组样本 VM 的预测值和测试值的对比. 图 1 可知, 测试组、训练组液晶分子均匀分布在 $VM_{\text{pred}} = VM_{\text{expt}}$ 直线附近, 直观表明了模型较强的预测能力.

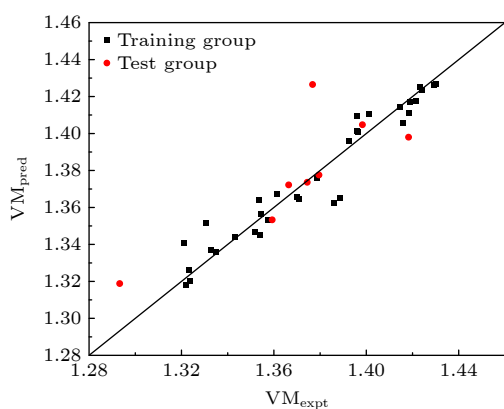


图 1 黏度量度 VM 的试验值与预测值

Fig. 1. Experimental and predicted values of VM.

3.3 BPNN-QSAR 模型的分析

模型输入层包括 12 个结构描述符, 它们所描述的相关分子结构及每个结构描述符的敏感性系数的大小信息列于表 4. 表 4 中敏感性系数的大小, 用于评估描述符对 BPNN 模型的相对贡献, 敏感性系数绝对值越大的描述符对 VM 的影响越显著 [37].

3.3.1 Estate Keys 描述符

Estate Keys 描述符是根据分子中非氢原子的拓扑结构和电子结构信息进行计算得到的一组数值, 能充分表征分子的立体结构、取代基和电性效应等性质. 本文模型有一半的描述符为 Estate Keys 描述符, 其中, ES-Count-aasC 对黏度量度呈现出最强的正向贡献, 敏感度达 0.9997; 它代表连接两个芳香环的 C 原子数量, 可理解为联苯在液晶分子中数量越多, 黏度越大. ES-Count-tsC 和 ES-Count-ssCH₂ 则具有最强的负向贡献, 前者 C 原子位于液晶分子的炔基中, 后者亚甲基可能包含在直链烷基以及环烷基中. 结合模型中另一个描述符 Shadow-Xlength 来看, 它与黏度呈正相关, 说明增大烷基链长会增大分子长度, 增大液晶黏度. 由此推测对黏度造成负向影响的—CH₂—应该来自于分子中的环己基. 另一个描述符 ES-Sum-

表 4 结构描述符及相关分子结构信息、对应敏感度

Table 4. Structural descriptors and related molecular structure information, and corresponding sensitivity.

描述符	结构信息	敏感度
ES-Count-aasC	代表具有两个芳香键和一个单键的碳的电拓扑状态 (Electrotopological State, Estate) 和电子结构信息	0.999735
Dipole-X	指示静电场中分子的强度和取向行为的 3D 电子描述符	0.947414
Num-RotatableBonds	可旋转键, 定义为既不在环中又不在末端的重原子之间的单键, 即连接到仅与氢相连的重原子. 作为一种特殊情况, 酰胺 C—N 键是不可旋转的	0.814023
Shadow-Xlength	阴影 X 长度, 表征分子形状的一组几何描述符, 代表分子在 x 维度上的长度	0.307771
ES-Sum-sssCH	计算具有三个单键的 CH 的电拓扑状态 (Estate) 总和	0.208536
JX	Balaban 指数	0.118169
ES-Count-tsC	代表具有一个三键的碳的电拓扑状态 (Estate) 计数	-0.707114
ES-Count-ssCH ₂	代表具有两个单键的 CH ₂ 的电拓扑状态 (Estate) 计数	-0.671564
Wiener	维纳指数, 代表分子中所有重原子对之间存在的化学键的总和	-0.653192
ES-Sum-sF	计算 F 原子的电拓扑状态 (Estate)	-0.400111
ES-Count-sF	F 原子的电拓扑状态 (Estate) 计数	-0.400111
ALogP	使用 Ghose 和 Crippen 发表的基于原子的方法计算辛醇-水分配系 (LogP)	-0.128786

注: ES-Sum-xxx: 某原子电子结构和拓扑结构计算总和; ES-Count-xxx: 某种类型的原子在分子中出现的数目; -xxx 中 s, 单键; d, 双键; t, 三键; a, 芳香键 [38,39].

sssCH 的正相关性表明在环烷基上发生取代,或在柔性直链烷基侧位取代时会使黏度有所增大.上述 4 个描述符说明, NLC 分子的分子长度相同时,骨架结构上引入环烷基与炔基替代芳香环,减少环上中心基团联苯的取代数目,可以降低分子的黏度,这与本文 3.1.1 节、3.1.2 节的分析相一致.

ES-Sum-sF 和 ES-Count-sF 是与分子中取代 F 原子数相关的描述符,二者对黏度呈现一定程度的负向影响,结合 3.1.3 节,进一步说明液晶分子中的 F 原子取代有利于降低黏度.

3.3.2 Dipole-X 描述符

Dipole-X 为液晶分子在长轴方向 (X 方向) 的偶极矩,模型中其对液晶黏度表现出非常强的正向相关性,敏感度为 0.9474. X 方向偶极矩越大的液晶分子,对应的分子黏度越高,对应的介电各向异性 ($\Delta\epsilon_r$)、 $\Delta\varphi$ 越大^[40], Dipole-X 的高敏感性解释了高 $\Delta\epsilon_r$ 的液晶分子黏度大的原因.

3.3.3 Num-RotatableBonds 和 Shadow-Xlength 描述符

Num-RotatableBonds 和 Shadow-Xlength 描述符也对液晶黏度有较强的正向影响.前者的数值代表分子柔性链的长度,敏感度 0.8140,后者表示分子在长轴方向上的长度.

图 2 包含了柔性结构和刚性结构空间构象和取向信息,两者具有高度关联性.图中两组骨架结构相同,末端烷基链长不同的同系物液晶分子的黏度量度和 Shadow-Xlength 与 Num-RotatableBonds

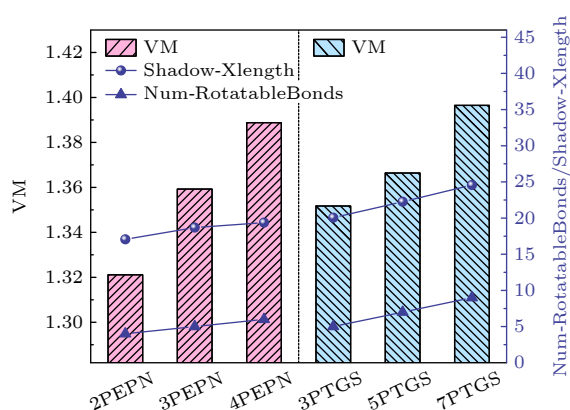


图 2 两组同系物液晶分子的黏度量度 VM 和 Shadow-Xlength 与 Num-RotatableBonds 数值

Fig. 2. Shadow-Xlength, Num-RotatableBonds and VM for two groups of liquid crystal compounds.

数值成正相关性,与 3.1.4 节和 3.1.6 节的分析相一致.

3.3.4 Wiener 和 JX 描述符

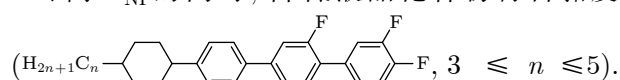
模型中的 Wiener 和 JX 描述符都属于拓扑描述符.这是一类包含大量结构信息,用以反映分子的大小、形状、分支等结构特征,很难直接清楚地给予结构上的解释,但可实现分子结构信息的数值化从而进行分子的黏度预测的特殊描述符^[38].其中从 Wiener 描述符的定义理解,分子长度相同的液晶分子对称性越强,黏度越低.

3.3.5 ALogP 描述符

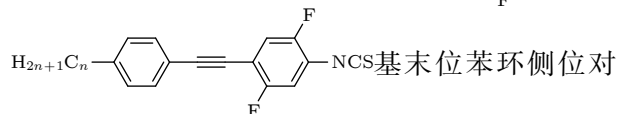
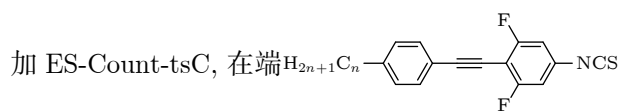
描述符 ALogP 具有弱的负相关,反映了液晶分子的亲水亲油性.从结果来看,液晶分子的 ALogP 值越大,油溶性越好,黏度将越小.

4 结论

在设计实用化的低黏度,大 Δn 液晶材料时,还需综合考虑其光、热稳定性、熔点、相变范围,及与其他液晶的互溶性.通常我们选用 π 电子共轭程度强、高温稳定性好的四联苯液晶化合物为液晶混合物主要组分,用于高温工作环境的微波器件.结合本课题研究结果,通过降低 Dipole-X 和 ES-Count-aasC,增加 ES-Count-ssCH₂ 等结构因素,设计了 3 个—F 为极性端基,苯环侧位对称—F 取代的环己基多联苯液晶分子,在保证大 Δn 、高 T_{NI} 的同时,降低液晶化合物材料黏度



设计了 4 个低温环境下工作的液晶分子,在保证大 Δn 的同时,通过减小柔性端基和液晶分子整体长度,降低 Num-RotatableBonds 和 Shadow-Xlength,通过在联苯间引入三键,降低 ES-Count-aasC,增



加 ES-Count-tsC,在端 $H_{2n+1}C_n$ —C₆H₄—C≡C—C₆H₂(F)₂—NCS 基末位苯环侧位对称性引入—F 等方法,降低极性端基为—NCS 的液晶化合物材料黏度 ($n = 3, 5$).将设计的两个系列 7 个液晶分子在建立的 BPNN 模型中测试,黏

度量度小于同类型分子, 实验测试值与模型测试值相近.

本文首次用 BPNN-QSAR 模型, 分析预测液晶黏度性能, 虽处于初步探索阶段, 但得到的模型研究结果证实了该方法的可行性, 还将通过继续补充样本数据来完善提高 BPNN-QSAR 模型数据库对黏度的预测能力, 并将该方法用于微波用液晶材料其他性能与分子结构关系的探索研究, 从分子结构设计上根本解决微波器件用液晶材料的各种难题, 为我国微波通信领域、物联网等相关行业的发展提供技术与理论数据支持.

参考文献

- [1] Demus D, Goodbye J W, Gray G W 1998 *Handbook of Liquid Crystals Chichester* (Wiley-VCH) p237
- [2] Yang F Z 2008 *Prog. Phys.* **28** 107 (in Chinese) [杨傅子 2008 物理学进展 **28** 107]
- [3] Cao Z L, Mu Q Q, Hu L F 2008 *Liq. Cryst. Disp.* **23** 157 (in Chinese) [曹召良, 穆全全, 胡立发 2008 液晶与显示 **23** 157]
- [4] Li T, Wang Z, Zhang Z Y 2017 *Liq. Cryst. Disp.* **32** 862 (in Chinese) [李潭, 王震, 张智勇 2017 液晶与显示 **32** 862]
- [5] Qiu L L, Zhu L, Xu Y 2020 *IEEE T. Antenn. Prodig.* 685680
- [6] Robert C, Zbigniew C, Yuriy G 2018 *Liq. Cryst. Rev.* **6** 17
- [7] Alihosseini F, Ahmadi V, Mir A 2015 *Liq. Cryst.* **42** 1638
- [8] Jiang D, Liu Y, Li X 2019 *IEEE Access* **7** 126265
- [9] Kundtz N 2014 *Microwave* **57** 56
- [10] Nishikawa H, Shiroshita K, Higuchi H 2017 *Adv. Mater.* **29** 1702354
- [11] Mandle R J, Cowling S J, Goodby J W 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 11429
- [12] Zhao X, Zhou J 2021 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **118** 21111
- [13] Zhao X H, Huang M J, Satoshiy A 2023 *Liq. Cryst. Disp.* **38** 77 (in Chinese) [赵秀虎, 黄明俊, Satoshiy A 2023 液晶与显示 **38** 77]
- [14] Li B X, Xiao R L, Paladugu S 2019 *Opt. Express* **27** 3861
- [15] Yang H, Wang M, Zhang L Y 2015 *CN Patent* 106701105 B 9 (in Chinese) [杨槐, 王萌, 张兰英 2015 CN 106701105 B 9]
- [16] Gao J H 2011 *Liquid Crystals Chemistry* (Beijing: Qinghua University Press) p48 (in Chinese) [高鸿锦 2011 液晶化学 (北京: 清华大学出版社) 第 48 页]
- [17] Chen C Y, Tsai T R, Pan C L, Pan R P 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 4497
- [18] Reuter M G K, Garbat K, Vieweg N, Fischer B N, Dąbrowski R, Koch M, Dziaduszek J, Urban S 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 4457
- [19] Zhang Z Y, Liu K Q, Dai Z Q 2014 *Liq. Cryst. Disp.* **29** 873 (in Chinese) [张智勇, 刘可庆, 戴志群 2014 液晶与显示 **29** 873]
- [20] Herman J, Dziaduszek J, Dąbrowski R 2013 *Liq. Cryst.* **40** 1174
- [21] Zhang R, Peng Z H, Liu Y G 2009 *Liq. Cryst. Disp.* **6** 789 (in Chinese) [张然, 彭增辉, 刘永刚 2009 液晶与显示 **6** 789]
- [22] Bock F J, Kneppel H, Schneider F 1986 *Liq. Cryst.* **1** 239
- [23] Belyaev V V 1989 *Russ. Chem. Rev.* **58** 917
- [24] Gauza S, Jiao M, Wu S T 2008 *Liq. Cryst.* **35** 1401
- [25] Gauza S, Kula P, Liang X 2009 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **509** 47
- [26] Liu Y, Zhang Z Y, Ren Z D 2010 *Liq. Cryst. Disp.* **4** 490 (in Chinese) [刘运, 张智勇, 任占冬 2010 液晶与显示 **4** 490]
- [27] Deng M M, Wang Y, Zhang Z 2012 *Chin. J. Chem.* **29** 1093
- [28] Soltani T, Fouzai M, Dhaoudi H 2016 *Phase Transi.* **89** 622
- [29] Bulsara A R, Maren A J, Schmera G 1993 *Biol. Cybern.* **70** 145
- [30] Yuan Y N 2010 *Ph. D. Dissertation* (Lanzhou: Lanzhou University) (in Chinese) [袁永娜 2010 博士学位论文 (兰州: 兰州大学)]
- [31] Hansch C, Steward A R 1964 *J. Med. Chem.* **7** 691
- [32] Wang T T, Dai K, Wang Z, Gao X L 2014 *J. Central China Normal Univ.* **48** 379 (in Chinese) [王婷婷, 戴康, 王展, 高新蕾 2014 华中师范大学学报 **48** 379]
- [33] Dąbrowski R, Dziaduszek J, Ziólek A 2007 *Opto-Electro. Rev.* **15** 47
- [34] Li J, Hu M, Chen R 2021 *J. Mol. Liq.* **325** 115236
- [35] Mo L C, Liang X Q, An Z W 2013 *Appl. Chem.* **30** 861 (in Chinese) [莫玲超, 梁晓琴, 安忠维 2013 应用化学 **30** 861]
- [36] Wang T T, Dai K, Wang Z 2017 *J. Frict.* **37** 495 (in Chinese) [王婷婷, 戴康, 王展 2017 摩擦学报 **37** 495]
- [37] Wang D J, Zhou R J, Lang C Y 2012 *Comput. Appl. Chem.* **29** 457 (in Chinese) [王登菊, 周如金, 郎春燕 2012 计算机与应用化学 **29** 457]
- [38] Hall L H, Mohny B, Kier L B 1991 *J. Chem. Inf. Comp. Sci.* **31** 76
- [39] Hall L H, Kier L B 2000 *J. Chem. Inf. Comp. Sci.* **40** 784
- [40] Jin Y 2019 *M. S. Thesis* (Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China) (in Chinese) [金印 2019 硕士学位论文 (成都: 电子科技大学)]

Molecules structure and viscosity relationship of nematic liquid crystal and BPNN-QSAR model*

Chen Hong-Mei Li Shi-Wei Li Kai-Jing Zhang Zhi-Yong
Chen Hao Wang Ting-Ting †

(School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

(Received 6 November 2023; revised manuscript received 22 December 2023)

Abstract

Nematic liquid crystal materials designed for optics, microwave communication tuning, etc. need high response speed, which is related to the rotational viscosity and the birefringent index of the liquid crystal. In order to achieve a wide tuning range of phase modulation, the nematic liquid crystals often employ large π -electron conjugated systems and large polar groups to enhance the birefringence and dielectric anisotropy of the liquid crystal molecule, which, however, increases the viscosity of the liquid crystal material, deteriorating the response speed of the microwave device. Herein, we explore the viscosity of the nematic liquid crystal from the perspective of liquid crystal compound structure by testing the viscosity of our designed and synthesized forty-two different nematic liquid crystals by using a rotating rheometer at 25 °C. To the best of our knowledge, the BPNN-QSAR quantitative structure-activity model between nematic liquid crystal molecular structure and viscosity is established for the first time. The correlation coefficient between the predicted value and the experimental value is $q^2 = 0.607 > 0.5$, indicating that the model can be used to predict the viscosity performances of liquid crystal compounds. Besides, the molecular structure descriptors affecting the viscosity properties are explored. Based on the practical application and this model, seven liquid crystal molecules of two series with large birefringent index are designed and tested. The viscosity predicted by the BPNN model is smaller than that of the molecules of the same type and matches with the measured viscosity.

Keywords: nematic liquid crystal, viscosity, molecular structure, quantitative structure-activity relationship

PACS: 61.30.Vx, 78.20.Jq, 42.70.Df, 32.30.Bv

DOI: [10.7498/aps.73.20231763](https://doi.org/10.7498/aps.73.20231763)

* Project supported by the National Equipment Development Department Pre-research Fund (Grant No. 61409230701).

† Corresponding author. E-mail: 1125364902@qq.com



向列相液晶分子结构与黏度关系研究及BPNN-QSAR模型建立

陈红梅 李世伟 李凯靖 张智勇 陈浩 王婷婷

Molecules structure and viscosity relationship of nematic liquid crystal and BPNN-QSAR model

Chen Hong-Mei Li Shi-Wei Li Kai-Jing Zhang Zhi-Yong Chen Hao Wang Ting-Ting

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 066101 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231763

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231763>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

拓扑荷在圆盘状向列相液晶薄膜中的尺寸效应

Size effect of topological charge in disc-like nematic liquid crystal films

物理学报. 2021, 70(4): 044202 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201623>

对利用动态光散射法测量颗粒粒径和液体黏度的改进

Improvement of dynamic light scattering method for measurement of particle diameter and liquid viscosity

物理学报. 2018, 67(16): 167801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180271>

高温金属熔体黏度突变探索

Abnormal viscosity changes in high-temperature metallic melts

物理学报. 2018, 67(10): 106402 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172721>

刮膜蒸发器内非牛顿流体流场特性数值模拟

Numerical simulation of flow pattern for non-Newtonian flow in agitated thin film evaporator

物理学报. 2022, 71(5): 054701 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211921>

转录机器: 绳上舞者

Transcription apparatus: A dancer on a rope

物理学报. 2020, 69(24): 248702 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201631>

基于超材料复合结构的太赫兹液晶移相器

Terahertz liquid crystal phase shifter based on metamaterial composite structure

物理学报. 2022, 71(17): 178701 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212400>