

# 光学材料の屈折率制御技術の最前線

Frontiers of Refractive Index Control in Optical Materials

監修：渡辺敏行，魚津吉弘

Supervisor : Toshiyuki Watanabe, Yoshihiro Uozu

シーエムシー出版

## 第2章 量子化学計算に基づく屈折率と波長分散の予測技術

安藤慎治\*

### 1 はじめに

われわれはポリマー系光学材料の光吸収と屈折率の波長依存性(波長分散)を予測するために、密度汎関数法(Density functional Theory, DFT)により有機化合物の光吸収スペクトルと分子分極率の波長分散を定量的に予測する方法の構築を試み<sup>1~3)</sup>, その知見を基に種々のポリイミド系光学材料を開発してきた(第4編5章参照)<sup>4~8)</sup>。ここで、DFTとはHohenberg-Kohnの定理をもとにした非経験的電子状態計算法のひとつであり、電子相関の効果を容易に反映させることができるため、現在の電子状態計算法の主流となっている<sup>9)</sup>。加えて、最近は、光学ポリマーが近赤外域(NIR)の光通信波長帯( $\lambda = 0.8\text{--}1.6\ \mu\text{m}$ )においても使用されることから、NIR域を含めた屈折率や波長分散に関する知見が重要となってきている。

### 2 低分子有機化合物・光学ポリマーの物性予測

波長 $\lambda$ における透明物質の屈折率( $n_\lambda$ )は、下記のLorentz-Lorenz(L-L)式:

$$\frac{n_\lambda^2 - 1}{n_\lambda^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} K_p \frac{\alpha_\lambda}{V_{vdw}} \quad (1)$$

によって記述される。ここで、 $\alpha_\lambda$ は波長 $\lambda$ における分子分極率、 $V_{vdw}$ は単位構造のvan der Waals体積、凝集係数( $K_p$ )は $V_{vdw}$ を分子容( $V_{int}$ )で除した値である。(1)式の左辺は $n_\lambda$ に対して単調に増加する関数であることから、透明物質の屈折率を上げるには凝集係数( $K_p$ )を上げるか、または $\alpha_\lambda/V_{vdw}$ を上げることが有効である<sup>10)</sup>。 $K_p$ を上げるには自由体積分率の少ない分子構造として分子容を低減させることが、また $\alpha_\lambda/V_{vdw}$ を上げるには硫黄(S)や重ハロゲン(Br, I)、三重結合や $\pi$ 共役構造の導入が有効である。

加えて、光学ポリマーにおいては一般に、屈折率の波長依存性すなわち波長分散が小さいこと

---

\* Shinji Ando 東京工業大学 大学院理工学研究科 物質科学専攻 教授

が要求される。波長分散の低減には、L-L式において波長に依存する唯一の項である分子分極率の波長依存性( $d\alpha_\lambda/d\lambda$ )を小さくする必要がある。ここで、透明物質の光吸収と屈折率はKramers-Kronig式によって強く相関しており、実際には近紫外域～紫青色領域で高い透明性を有する材料が小さな波長分散を与える。

可視域で用いられる透明光学ポリマーの屈折率波長分散は、(2)式で定義されるアッペ数( $\nu_{\text{VIS}}$ : 屈折率  $n$  の下付きは測定波長: nm)で表示されることが多い。定義からも明らかなように、 $\nu_{\text{VIS}}$  値が大きいほど屈折率の波長分散が少ないことを示しており、光学レンズ用途などには、高い屈折率とともにアッペ数の高い光学ポリマーが用いられている。

$$\nu_{\text{VIS}} = \frac{n_{589} - 1}{n_{486} - n_{656}} \quad (2)$$

以上のことから、屈折率そして波長分散の制御には、まず紫外域の光吸収ピークの制御が鍵となる。ここで、光学ポリマーにおける波長 633nm での屈折率 ( $n_{633}$ ) と  $\nu_{\text{VIS}}$  の関係には経験的な限界線の存在が知られており(図1)、これを超える樹脂はチオウレタン系やエビスルフィド系などわずかししか報告されていない。一方、無機ガラスには限界線が見られないことから、光学ポリマーでも限界線を超える新たな分子設計指針の構築が期待される。

われわれは大きな基底関数系を用いた時間依存の密度汎関数法(TD-DFT)計算が、真空紫外域( $\lambda = 0.14 \sim 0.2 \mu\text{m}$ )で観測される有機化合物の光吸収スペクトルを高精度で再現することを見だし<sup>1)</sup>、フォトレジストの基盤材料として有望視されているノルボルナン類、アダマンタン類、ラクトン類とそれらのフッ素化物の光吸収スペクトルを予測した<sup>2)</sup>。実測と計算のスペクトル比較の一例を図2に示す。フッ素(F)含量の増加とともに $\lambda = 157\text{nm}$ での吸光度は低下するが、その効果は置換位置によって異なり、2,2-置換物が最も高い透過性を示す。DFT計算はFの置

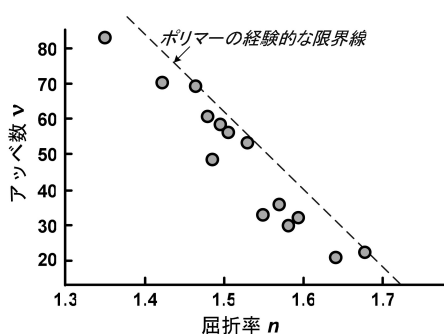


図1 既存の光学ポリマーにおける屈折率とアッペ数の関係

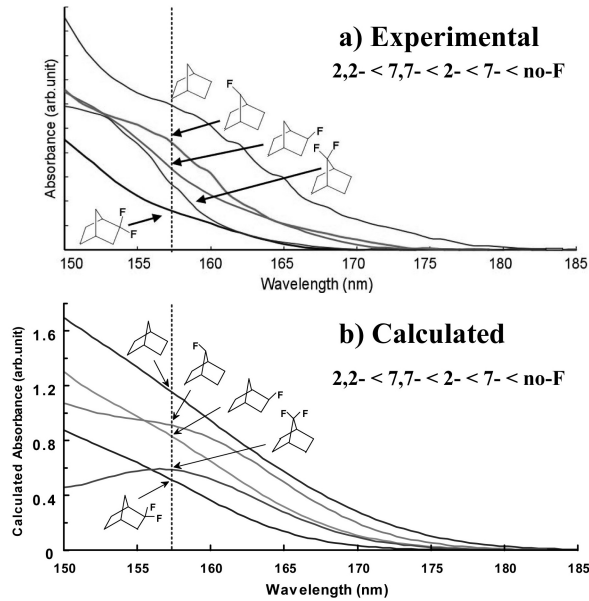


図2 真空紫外域におけるフッ素化ノルボルネン類の光吸収スペクトル比較  
a) 実測, b) 計算<sup>1~3)</sup>

換基効果を正確に再現していることから、他の有機化合物やポリマーの $\alpha_\lambda$ に対しても高い計算精度を示すと推定できる。

DFTにおける汎関数<sup>9)</sup>としてB3LYPを用い、6-311G(d)基底で構造を最適化した10種の化合物に対して基底関数系を変化させ、実測値との整合性を検証したところ、6-311++G(d,p)基底が十分な予測精度を与え、しかも関数系をそれ以上大きくしても有意差が見られないことを確認した<sup>11)</sup>。そこで、互変異性を有するアセチルアセトンのケト型とエノール型について、屈折率の波長依存性と光吸収スペクトルの比較を図3に示す。屈折率とアッペ数の実測/計算値の比較からエノール型の優位が予想されるが、これは溶液NMRによる結果(エノール型が80%以上)と一致する。また、代表的な光学ポリマーであるアクリル樹脂(PMMA)、ポリスチレン(PSt)、ポリカーボネート(PC)を例に、 $n$ の実測値(●)と計算値(○)の比較を図4に示す。L-L式からも予想されるように、 $n$ の計算値はポリマーの密度に敏感であり、計算値は実測値よりも系統的に高めに出るが、DFT計算は屈折率分散の形状とアッペ数をよく再現していることがわかる。

そこで、化学便覧<sup>12)</sup>に記載されている101種の化合物に対して、密度(実測値)と分子量、 $\lambda = 486, 589, 656$  nmでの分極率( $\alpha_\lambda$ )の計算値からL-L式を用いて屈折率( $n_{cal}$ )とアッペ数( $\nu_{VIS}$ )を求め、実測値と比較した。図5に $\lambda = 589$  nmでの屈折率の計算値と実測値の関係を示す。高 $n$ 化合物については屈折率をやや過大に、また低 $n$ 化合物についてはやや過小に評価す

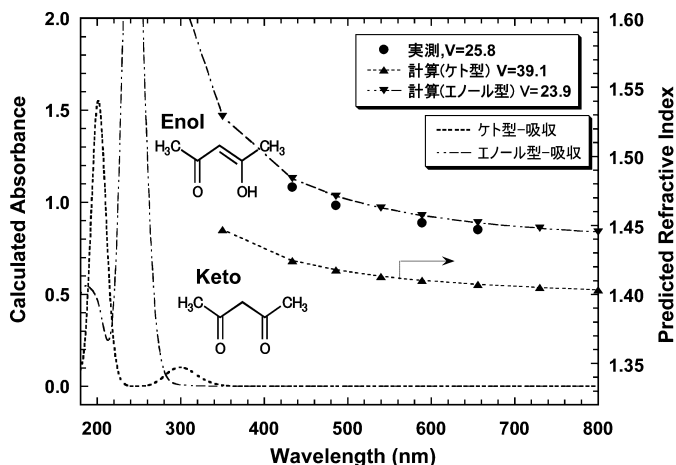


図3 アセチルアセトン(ケト型・エノール型)の屈折率分散：実測と計算の比較

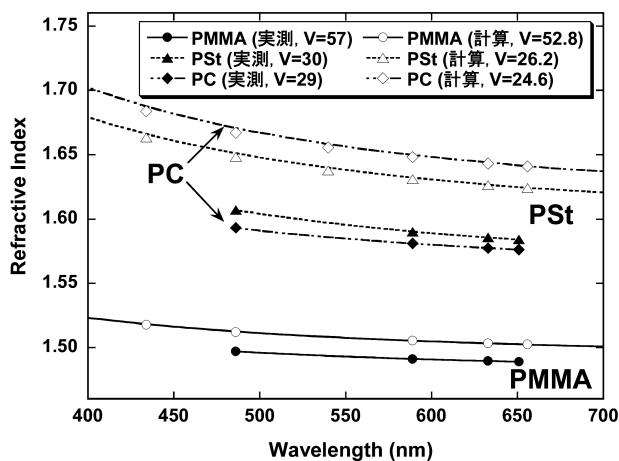


図4 PMMA, ポリスチレン(PSt), ポリカーボネート(PC)の屈折率分散：実測と計算の比較

る傾向があるが、含臭素(Br)化合物を除けばDFT計算による屈折率の再現性はかなり高い。ここで、Brを含む化合物については、Br原子の6-311++G(d, p)基底が報告されていないので、MidiX基底を用いたことが不一致の原因と考えられる。図5はL-L式に密度の実測値を用いた場合であるが、密度が不明の場合( $K_p$  = 一定を仮定して計算した場合)には屈折率の再現性がやや低下する。図6に実測値と計算値それぞれについて $n_{cal}$ と $v_{VIS}$ の相関を示す。

実測値と同様、高 $n$ 化合物ほど $v_{VIS}$ が小さくなる傾向が見られるが、有機物の限界線に近い

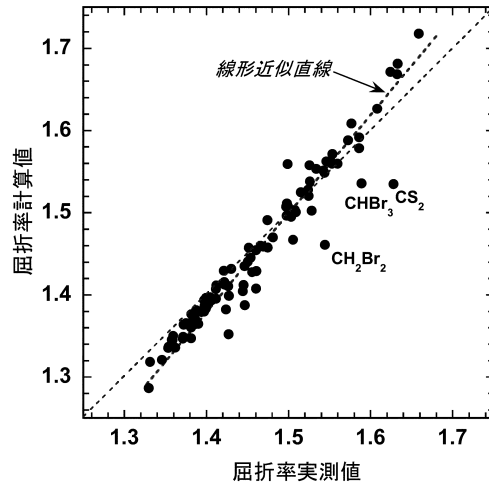


図5 低分子化合物 101 種の波長 589nm における屈折率：実測値と計算値の比較<sup>11)</sup>

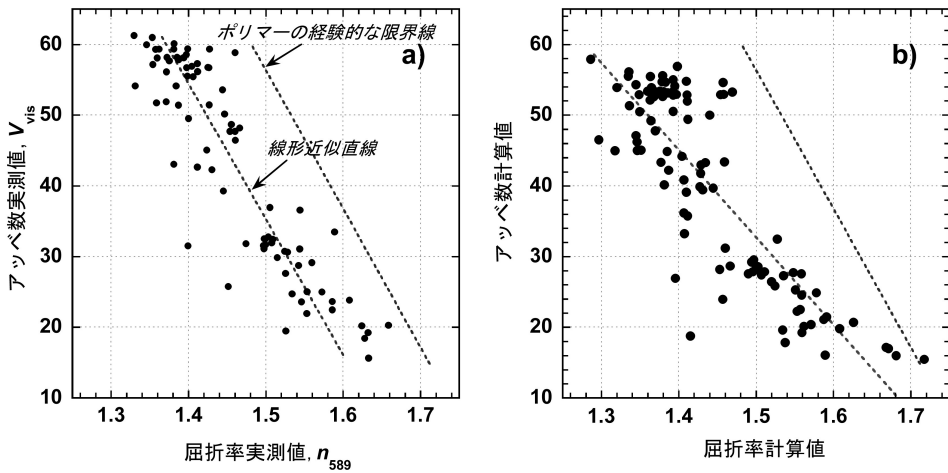


図6 低分子化合物の波長 589nm における屈折率とアッベ数の相関  
a) 実測値, b) 計算値

位置に存在する化合物も見いだせる。DFT 計算は、等方的な分極率だけでなく分極率テンソルの主値も高い精度で定量的に再現できることから<sup>13)</sup>、新規ポリマーの  $n_{cal}$  における誤差は、おもに密度の見積もり誤差に起因する。ポリマーの密度予測には経験的な方法 (例えば、Bicerano 法<sup>14)</sup>) が知られているものの、新規ポリマーの物性予測は容易ではない。しかし、図7に示すように  $v_{VIS}$  の実測値と計算値は高い相関にあり、このことは高  $n$  と高  $v_{VIS}$  を示す新規光学ポリマーの探索・分子設計に DFT 法を用いた予測が有効であることを示している<sup>11)</sup>。特に、物質の

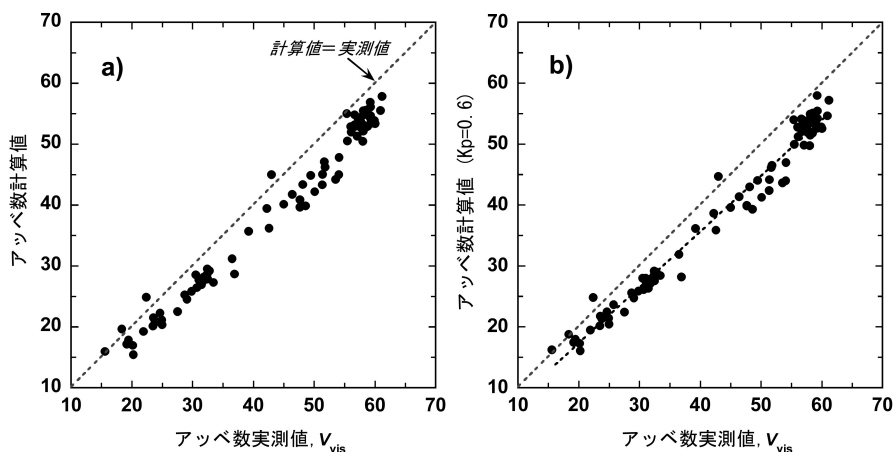


図7 低分子化合物 101 種のアッペ数：実測値と計算値の比較  
 a) 実測の密度を用いた場合, b)  $K_p=0.6$  を仮定した場合<sup>11)</sup>

密度が未知の場合は、計算による屈折率の再現性がかなり低下するのに対し、アッペ数の再現性はほとんど低下しない。これは屈折率の波長分散が、密度ではなく分極率の波長分散によってほぼ決定されることを示している。

### 3 おわりに

密度汎関数法 (DFT) 計算により、有機化合物と光学ポリマーの光吸収スペクトルと分子分極率の波長分散を定量的に予測することができる。これら有機物質の密度が既知である場合には、Lorentz-Lorenz (L-L) 式に基づき可視域における屈折率を高い精度で予測することが可能である。加えて、アッペ数で表現される屈折率の波長分散については、正確な密度が既知でない場合であっても、DFT 計算により高い精度で予測が可能である。これらの事実は、新規光学ポリマーの探索・分子設計に、DFT 法を用いた光学物性予測が極めて有効であることを示している。

## 文 献

- 1) S. Ando, T. Fujigaya, M. Ueda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, L105 (2002)
- 2) S. Ando, T. Fujigaya, M. Ueda, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **15**, 559 (2002)

- 3) S. Ando, T. Fujigaya, M. Ueda, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **16**, 537 (2003)
- 4) J.-G. Liu, Y. Nakamura, Y. Shibasaki, S. Ando and M. Ueda, *Polym. J.*, **39**, 543 (2007)
- 5) J.-G. Liu, Y. Nakamura, Y. Shibasaki, S. Ando M. Ueda, *Macromolecules*, **40**, 4614 (2007)
- 6) J.-G. Liu, Y. Nakamura, Y. Suzuki, Y. Shibasaki, S. Ando and M. Ueda, *Macromolecules*, **40**, 7902 (2007)
- 7) J.-G. Liu, Y. Nakamura, Y. Suzuki, Y. Shibasaki, S. Ando and M. Ueda, *J. Polym. Sci. Part A, Polym Chem.*, **45**, 5606 (2007)
- 8) J.-G. Liu, Y. Nakamura, T. Ogura, Y. Shibasaki, S. Ando and M. Ueda, *Chem. Mater.*, **20**, 273 (2008)
- 9) 平尾公彦, 武次徹也, “量子化学計算ビギナーズマニュアル”, 講談社サイエンティフィック (2006). なお, DFT に用いられる汎関数や基底関数系については, C. J. Cramer, “Essentials of Computational Chemistry, Theory and Models”, John Wiley & Sons (2004) に解説されている。
- 10) 安藤慎治, 高分子論文集, **51**, 251 (1994)
- 11) S. Ando, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **19**, 351 (2006)
- 12) 化学便覧, 日本化学会編, 丸善 (2004)
- 13) Y. Terui and S. Ando, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **43**, 2109 (2005)
- 14) J. Bicerano, “Prediction of Polymer Properties”, Rev. 3, Marcel Dekker, New York (2002)