

量子化学計算に基づくポリマーの屈折率制御

安藤 慎治

光学ポリマー（光学用高分子）は、レンズ、フィルム、光ファイバ、光導波路などに幅広く用いられており、可視域での高透明性と屈折率制御性に加え、熱的安定性や低複屈折、低波長分散などが求められている。既存の光学ポリマーを超える高性能の新規材料を分子設計する手法として、密度汎関数法（DFT）による有機化合物/光学ポリマーの光吸収スペクトルと屈折率およびその波長依存性を予測する計算手法について概説した。DFT法は光吸収スペクトルと分極率の波長依存性を高い精度で再現できることから、固体状態での密度が既知あるいは予測可能であれば光学ポリマーの光学物性を半定量的に予測することができ、新規材料の開発に大きな助けとなる。

キーワード：光学ポリマー、屈折率、分極率、波長分散、量子化学計算、密度汎関数法

1 はじめに

光学ポリマー（光学用高分子）は、眼鏡やカメラのレンズ、液晶ディスプレイ用の光学フィルム、光ディスクの基板やピックアップレンズ、プロジェクタの投影用レンズ、光ファイバなどに幅広く用いられている。最近では、デジタルカメラや携帯電話用カメラの高画素化や小型化に対応して受光素子の縮小化や薄型化が進んでおり、集光効率の向上のために内部レンズ構造や導波路構造が取り入れられつつある。受光素子の表面被覆と集光（レンズ）機能を有する光学ポリマーを設計する際には、可視域（波長： $\lambda=400\sim800\text{nm}$ ）での透明性と高い屈折率（ $n>1.8$ ）に加え、高い熱的安定性と低い複屈折（ Δn ）が要求される。また、屈折率の波長依存性が小さいこと（低波長分散）や、物性が長期に亘って不変であることも重要となる。従来の高屈折ポリマー、例えば硫黄含有エポキシやアクリル樹脂、ポリウレタンなどは、光学特性は優れるものの熱的安定性や長期安定性の点からは最適とは言えず、より広い範囲で光学ポリマーを分子設計する手法の開発が求められている。

2 有機化合物・ポリマーの屈折率とその制御^{1~4)}

可視域において光吸収をほとんど有しない非晶質ポリマーの屈折率 n は、真空中を進む光の速度 c と物質中を進む光の速度 v の比（ $n=c/v$ ）として表される。光（電磁波）がもつ交流電界によって物質中の電子が振動し、その振動する電子が光を再放出する連続的な過程によって光が物質中を伝搬するため、光の速度は真空中よりも顕著に遅くなる。光の交流電界により引き起こされる分子レベルの“電子振動のしやすさ”は分極率 α で表され、この値が大きいほど物質中での光速は小さくなり、従って屈折率は高くなる。

高分子の巨視的な物性値である屈折率 n は、微視的な分極率 α と次の Lorentz-Lorenz 式（L-L 式）で結ばれている。

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha = \frac{4\pi}{3} \frac{\rho N_A}{M} \alpha = \frac{[R]}{V_0} = \phi \quad (1)$$

$$n = \sqrt{\frac{1 + 2\phi}{1 - \phi}} \quad (2)$$

ここで、 N は単位体積中の分子数、 ρ は密度、 N_A はアボガドロ数、 M は分子量である。また V_0 ($=M/\rho$) はモル体積であり、分子の凝集状態がわかれば、原子半径 (van der Waals 半径) と原子間の結合距離から推定できる。 $[R]$ は原子屈折または分子屈折と呼ばれ、原子団ごとの経験的パラメータの和として与えられる (表 1)。

なお、 α は体積の次元を有するため、屈折率において意味をもつのは分子の占有体積 ($V_{\text{int}} = V_0/N_A$) あたりの分極率 α/V_{int} である。また分極率 α は本来、分子構造の異方性を反映した 2 階のテンソル量であり、この異方性が複屈折の原因となるが、上式ではスカラー量 (3 つの主値の平均値) として扱っている。高分子鎖を原子団の集合とみなすと、各原子団の分子屈折 $[R]$ とモル体積 V_0 の関係は図 1 のようになる。(1)式から ϕ は各原子団が示す直線 (図中の破線) の傾きとなり、この値はほぼ屈折率に比例することから、ポリマーの屈折率はほぼ 1.3~1.7 の範囲にある。

(1)式の左辺は n に対して単調に増加する関数なので、高分子の屈折率を上げるには、大きな $[R]/V_0$ を有する原子団の導入が有効であり、分子レベルでは α/V_{int} の向上、すなわち van der Waals 体積 (V_{vdw}) あたりの分

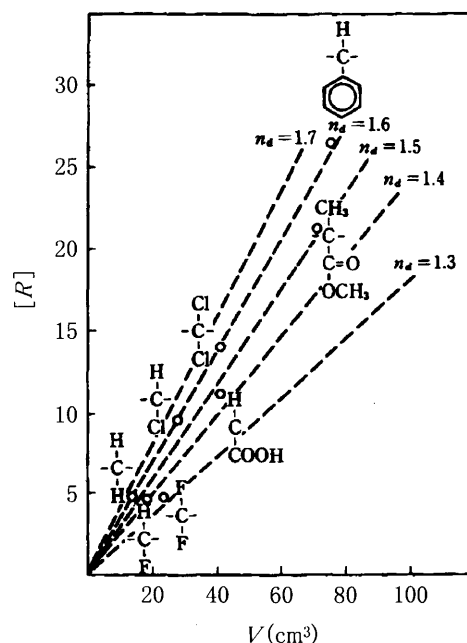


図 1 原子団の分子屈折と体積の関係¹⁾

子分極率 (α) か、 V_{vdw} を V_{int} で除した凝集係数 (K_p) を上げることが有効である。 α/V_{vdw} を上げるには一般に芳香族基や硫黄 (S)、重ハロゲン (Br, I) の導入が、また K_p を上げるには分子鎖間に存在する自由体積の低減が有効である。ここで、自由体積の低減とは分子鎖の凝集の緻密化を意味し、非晶質高分子の屈折率は高圧下において上昇する⁶⁾。しかし一方で、非晶質高分子の K_p は分子構造によらずほぼ一定値をとるとの報告もあり⁷⁾、凝集状態による n の制御は容易でない。

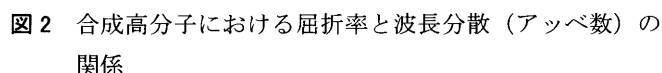
屈折率の制御に加え、屈折率の波長依存性 (波長分散) を低減するには、分極率の波長依存性を小さくする必要がある。透明物質の光吸収と屈折率は Kramers-Kronig (K-K) 式によって強く相関しており⁸⁾、実際には近紫外域~紫青色領域で高い透明性を有する材料が小さい波長分散すなわち高いアッペ数 (ν : (3)式, n の下付きは波長: nm) を与える。

$$\nu = \frac{n_{589} - 1}{n_{486} - n_{656}} \quad (3)$$

光学ポリマーにおいて n と ν には経験的な限界線が知られており (図 2)^{2,4)}、これを超える樹脂はチオウレタン系やエプスルフィド系などわずかし報告されていない。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分子設計指針の確立が期待され、新材料の研究開発が現在、活発に行われている。

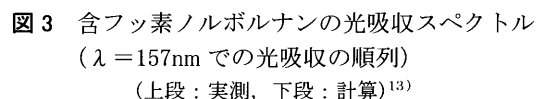
表 1 原子団と原子屈折⁵⁾

結合様式	記号	原子屈折 $[R]_D$
水 素	-H	1.100
塩素 (アルキル基に結合)	-Cl	5.967
(カルボニル基に結合)	(-C=O)-Cl	6.336
臭 素	-Br	8.865
ヨウ素	-I	13.900
酸素 (ヒドロキシル基)	-O-(H)	1.525
(エーテル)	>O	1.643
(カルボニル基)	=O	2.211
(過酸化物)	-O ₂ -	4.035
硫黄 (2 価)	(C)-S ^{II} -(C)	7.80
(4 価)	(C)-S ^{IV} -(C)	6.98
(6 価)	(C)-S ^{IV} -(C)	5.34
窒素 (N-オキシイミド)	(O)-N-(C)	3.901
窒素 (Schiff 塩基型)	(C)-N-(C)	4.10
(ヒドラゾン)	N-N=(C)	3.46
炭 素	>C<	2.418
メチレン基	-CH ₂ -	4.711
シアノ基	-CN	5.415
イソシアノ基	-NC	6.136
二重結合	$\text{C}=\text{C}$	1.733
三重結合	$\text{C}\equiv\text{C}$	2.336
五員環		+0.04
七員環		-0.10
八員環		-0.47
十五員環		-0.62



著者らは、光学材料の光吸収と屈折率の波長依存性（波長分散）を定量的に予測するために、時間依存の密度汎関数法（TD-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計算する方法の構築を試み⁹⁾、その知見を基に種々のポリイミド（PI）系光学材料を開発してきた^{10,11)}。また最近は、光学ポリマーが近赤外域（ $\lambda=850\sim1550\text{nm}$ ）や真空紫外域（ $\lambda=140\sim200\text{nm}$ ）でも使用されることから、これらの波長域での波長分散と n との関係の解明にも取り組んでいる。

分極率 α の計算には、汎用の量子化学計算プログラムである Gaussian-09 (ガウシアン社) を使い、分子構造の最適化のあと、**図 4** のように汎関数 (functional)、基底関数系、分子構造 (x, y, z 座標)、そして計算波長からなる入力ファイルを作成してプログラムに投入すれば各波長での α が得られる。次いで、密度 (実測値) と分子量から V_{int} を算出し、L-L 式に基づいて各波長での屈折率が計算できる。なお、Gaussian では計算結



DFT の汎関数として B3LYP を使い、6-311G (d) 基底で分子構造を最適化した 10 種の化合物に対して基底関数系を変化させながら分極率の実測値との整合性を検証したところ、6-311++G (d, p) 基底が十分に高

0	1		
C	-1.203587	0.229868	-0.004527
C	-1.209455	-1.160544	0.009042
C	-0.015179	-1.879291	0.015394
C	1.190551	-1.179939	0.007613
C	1.207139	0.210385	-0.005973
C	0.007580	0.938728	-0.011459
N	0.018816	2.333671	-0.087190
H	-2.143167	0.776310	-0.015505
H	-2.159660	-1.686087	0.015649
H	-0.023937	-2.963791	0.026624
H	2.132145	-1.720771	0.013088
H	2.155413	0.741572	-0.018095
H	0.856667	2.774173	0.026313
H	-0.811469	2.787649	0.264419

図 4 Gaussian プログラムの入力データ例

い計算精度を与え、基底関数系をさらに大きくしても有意な差が見られないことを確認した¹⁴⁾。大きな屈折率の波長分散を有する化合物としてアニリンを例に、 n の実測値(○)と計算値(▲)を光吸収スペクトル(計算)とともに図5に示す。

屈折率の計算値は光吸収の影響が顕著な可視短波長域(<500nm)においても実測の傾向をよく再現している。次いで、屈折率とその波長分散が文献5に掲載されている101種の化合物に対して、密度(実測値)、分子量、 $\lambda = 486, 589, 656\text{nm}$ での分子分極率の計算値(α_i)からL-L式により589nmでの屈折率(n_{589})とアッペ数(ν)を求め、実測値と比較した(図6)。高屈折化

合物についてはやや過大に、低屈折化合物についてはやや過小に評価する傾向があるが、含臭素(Br)化合物を除けば計算による n の再現性はかなり高く、経験的なパラメータなしに n と ν が予測可能であることを示している。この図に示すようにアッペ数についても実測値と計算値は高い相関にあり、DFT法が高透明・高屈折率・低分散を示す新規の光学ポリマーの探索・分子設計に有効であることがわかる。

計算における n_{589} と ν の関係を図7に示す。実測と同様に高屈折化合物ほど ν が小さく(波長分散が大きくなる)傾向があるが、高分子の限界線に近い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精度で再現できることから、新規ポリマーにおける屈折率の計算誤差は、おもに密度の見積もり誤差に起因する。ポリマーの密度を理論的に予測することは難しく、Bicerano法などの経験的な方法も知られるが屈折率の定量予測に必要な精度は得られないのが現状である。しかし、上記の手法は屈折率の定性予測には十分に高い精度を有することから、計算により得られた知見をもとに、屈折率の限界線(図2)を越える新規の含硫黄光学ポリマーも合成されている。

4 限界線を越える光学ポリマーの設計

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8に示す。 n の計算値は密度に敏感であり、実測値よりも高めに出るが、波長依存の特徴とアッペ数(ν)をよく再現

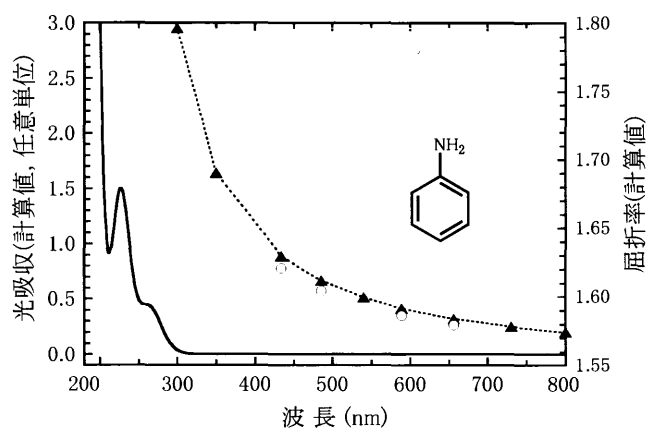


図5 アニリンの屈折率波長分散(実測と計算)および光吸収スペクトル(計算)

▲, 計算値(アッペ数: 21.4); ○, 実測値(アッペ数: 23.6);
—, 光吸収

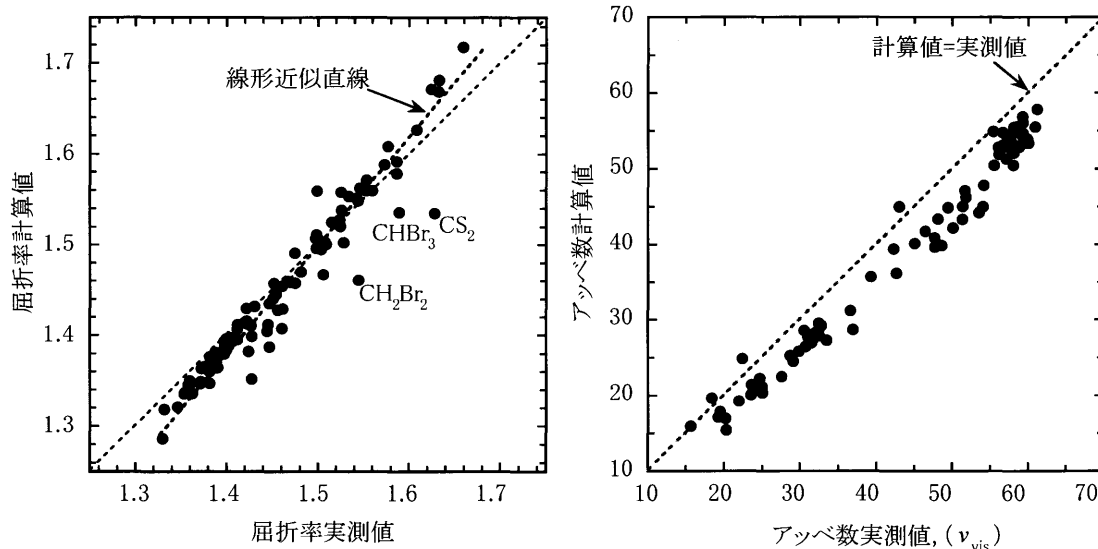


図6 低分子化合物の屈折率と複屈折の実測値と計算値の比較

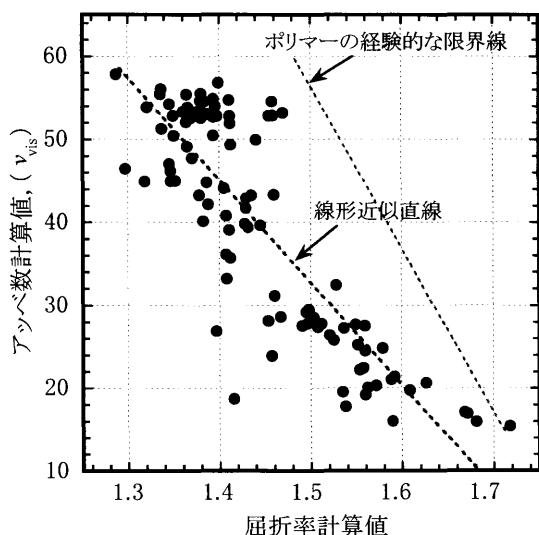


図7 屈折率とアッペ数（計算値）の関係

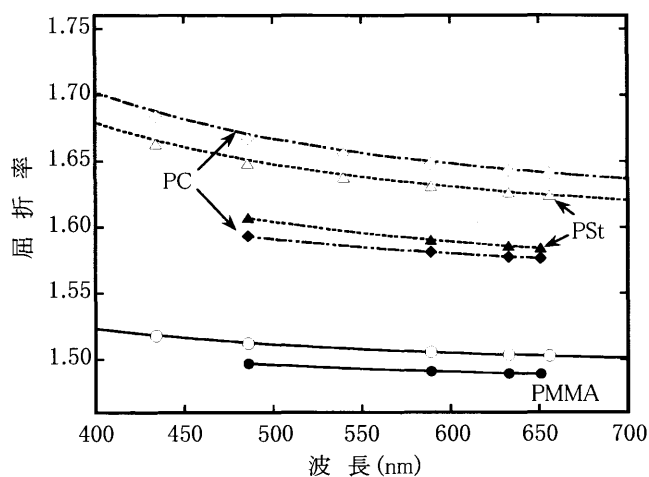


図8 代表的光学ポリマーの屈折率波長分散

●—, PMMA (実測, $\nu=57$); ○—, PMMA (計算, $\nu=52.8$);
 ▲—, PSt (実測, $\nu=30$); △—, PSt (計算, $\nu=26.2$);
 ◆—, PC (実測, $\nu=29$); ◇—, PC (計算, $\nu=24.6$)

している。PSt や PC に見られるようにベンゼン環の導入は屈折率を上昇させると同時に ν を低下させるため、高 n でかつ高 ν のポリマー設計にはベンゼン環の増加は最適とは言えず、重ハロゲンの導入にも同様の傾向が見られることから硫黄原子の導入が広く検討されている。上田ら^{15,16)}は脂環式構造に複数の硫黄を組み合わせた一連の高分子を新規に分子設計し、DFT 計算の観点から見て理想的な構造を報告している。これらの屈折率とアッペ数は経験的な限界線を大きく超えている。

5 含硫黄ポリイミドの屈折率の分子構造依存性

われわれは、硫黄含有率 (S_c) の高い全芳香族ポリイミド (PI, 図9) が 1.7 を超える高屈折率を示すことを報告している^{10,11,17,18)}。主鎖にスルフィド基やチアンスレン骨格を有する PI の光透過性と屈折率の波長分散を解析して、分子構造や凝集状態との一般的な関係性を明らかにすることは今後の分子設計に有用である。一例として、酸無水物に *s*-BPDA を固定、またはジアミンを APTT に固定した場合の各種 PI の TD-DFT 法による光吸収スペクトルと $\lambda=633\text{nm}$ での

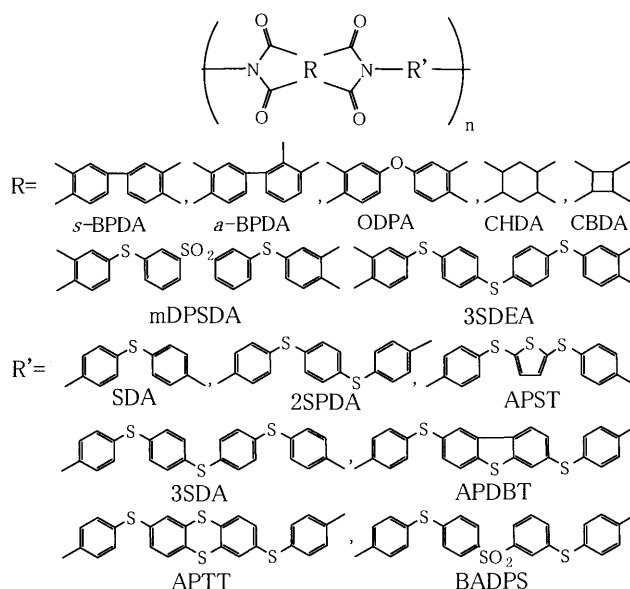


図9 高屈折率を示す含硫黄ポリイミド群

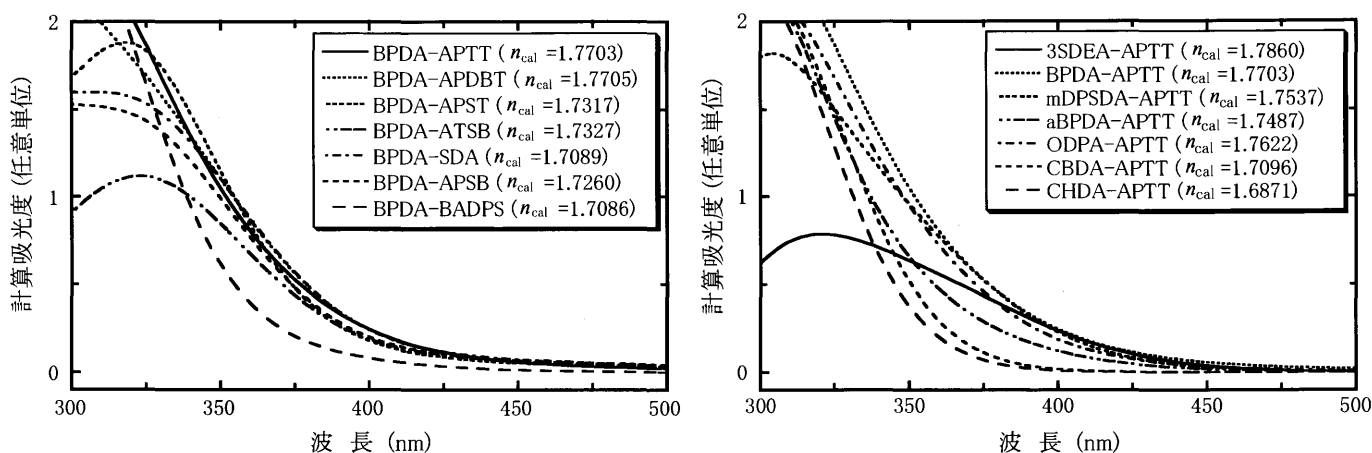


図 10 含硫黄ポリイミドの光吸収と屈折率 (計算値)

屈折率の計算値 (n_{cal}) を図 10 (n_{cal} は凡例内) に示す。これらの PI は密度が未知のため $K_p=0.6$ を仮定した。酸無水物固定の場合は、吸収端がジアミンの影響をあまり受けず n_{cal} は S_c に沿って単調に増加する。但し、スルホン基 ($-\text{SO}_2-$) を含む BADPS だけは吸収端が短波長化し n_{cal} も低下する。一方、ジアミン固定の場合は、吸収端の位置が電荷移動 (CT) 相互作用を強く反映するため、吸収端が酸無水物の電子吸引性の影響を強く受けるが、 S_c の増加にともなって n_{cal} が上昇する傾向は同様である。また、脂環式酸無水物 (CHDA, CBDA) を用いた場合は、CT 吸収帯が抑制されて透明性が大きく向上するものの、脂環構造の分極率が低いことため n_{cal} の低下が予想される。

6 おわりに

密度汎関数法 (DFT) による有機化合物/光学ポリマーの光吸収スペクトルと屈折率およびその波長分散を予測する計算手法について概説した。今後、量子化学計算 (DFT 法) を援用することで、高光透過性・高屈折率・低波長分散を示す新規の光学用ポリマーの分子設計が容易となり、新材料の開発が大きく進展することを望みたい。

(平成 23 年 9 月 14 日受理)

文 献

- 1) 大塚保治, 高分子, **33**, 226 (1984).
- 2) 井出文雄, 寺田 弘著, 高分子学会編, “光ファイバ・光学材料”, (1987, 共立出版).
- 3) 小池康博著, 高分子学会編, “高分子の光物性”, (1994, 共立出版).

- 4) 日本化学会編, “透明ポリマーの屈折率制御”, (1998, 学会出版センター).
- 5) 日本化学会編, “化学便覧” 基礎編 (改訂 3 版), (1984, 丸善).
- 6) M. Schmidt, A. Brodin, P. Jacobsson, F. H. J. Maurer, *J. Chem. Phys.*, **112**, 1020 (1999).
- 7) G. L. Slonimskii, A. A. Askadskii, A. I. Kitaigorodskii, *Polym Sci USSR*, **A12**, 556 (1970).
- 8) M. Fox, ‘Optical Properties of Solids’, (2001, Oxford Univ. Press).
- 9) S. Ando, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **19**, 351 (2006).
- 10) J.-G. Liu, Y. Nakamura, Y. Suzuki, Y. Shibasaki, S. Ando, M. Ueda, *Macromolecules*, **40**, 4614 (2007).
- 11) J.-G. Liu, Y. Nakamura, T. Ogura, Y. Shibasaki, S. Ando, M. Ueda, *Chem. Mater.*, **20**, 273 (2008).
- 12) S. Ando, T. Fujigaya, M. Ueda, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **15**, 559 (2002).
- 13) S. Ando, M. Ueda, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **16**, 537 (2003).
- 14) Y. Terui, S. Ando, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **43**, 2109 (2005).
- 15) R. Okutsu, S. Ando, M. Ueda, *Chem Mater.*, **20**, 4017 (2008).
- 16) R. Okutsu, Y. Suzuki, S. Ando, M. Ueda, *Macromolecules*, **41**, 6165 (2008).
- 17) N.-H. You, Y. Suzuki, D. Yorifuji, S. Ando, M. Ueda, *Macromolecules*, **41**, 6361 (2008).
- 18) N.-H. You, Y. Suzuki, T. Higashihara, S. Ando, M. Ueda, *Polymer*, **50**, 789 (2009).