

密度汎関数計算による透明物質の 屈折率及び波長分散の再現性

○ 安藤 慎治、滝上 義康、筋 昌平

東京工業大学・有機高分子物質 (〒152-8552 目黒区大岡山 2-12-1-S1-21)

【緒言】半導体部品の高集積化にともない、微細パターンの露光用光源が短波長化するとともに液浸露光技術が急速に立ち上がって、紫外域で高透明性と高屈折率を示す液体の探索が急務となっている。われわれは有機化合物の真空紫外域 ($\lambda=140\sim 200$ nm) での光吸収スペクトルが、密度汎関数法 (DFT) 計算により高精度で再現できることを見出し [1-3]、各種ノルボルナン類、アダマンタン類、ラクトン類フッ素化物の紫外域の光吸収スペクトルを報告している [4]。本研究では DFT を用いて有機化合物の屈折率の波長分散 (アッベ数) を評価した。

【計算方法】functional 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て実測の分極率と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、さらに関数系を大きくしても有意差が見られないことを見出した。そこで 101 種の化合物に対して、密度と分子量、波長 486 nm, 589 nm, 656 nm での分子分極率 (α) の計算値から Lorentz-Lorenz 式を用いて屈折率 (n) とアッベ数を求め、実測値 (化学便覧) と比較した。【結果と考察】屈折率の波長分散の大きな (アッベ数の低い) 化合物としてアニリンを例に、 n の実測値 (\blacktriangle) と計算値 (\bullet) を光吸収スペクトルとともに図 1 に示す。DFT 計算は異常分散領域 ($\lambda < 500$ nm) での波長分散もよく再現している。全化合物についての 589 nm での屈折率の計算値と実測値の関係を図 2 に示す。高 n 化合物についてはやや過大に、低 n 化合物についてはやや過小に評価する傾向があるが、含臭素と含ヨウ素化合物を除けば DFT 計算による n の再現性はかなり高い。計算から得られた屈折率とアッベ数の関係を図 3 に示す。実測値と同様、高 n

化合物ほどアッベ数が小さくなる傾向があるが、有機物の限界線近くの化合物も見いだせる。図 4 に示すように、アッベ数の実測値と計算値は高い相関にあり、DFT 法が紫外域で高透明性/高屈折率を示す新規液体の探索・分子設計に有効であることを示している。

【参考文献】

[1] S. Ando, T. Fujigaya, and M. Ueda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, L105 (2002). [2] S. Ando, T. Fujigaya, and M. Ueda, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **15**, 559 (2002). [3] T. Fujigaya, S. Ando, Y. Shibasaki, M. Ueda, S. Kishimura, M. Endo, and M. Sasago, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **15**, 643 (2002). [4] S. Ando and M. Ueda, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **16**, 537 (2003).

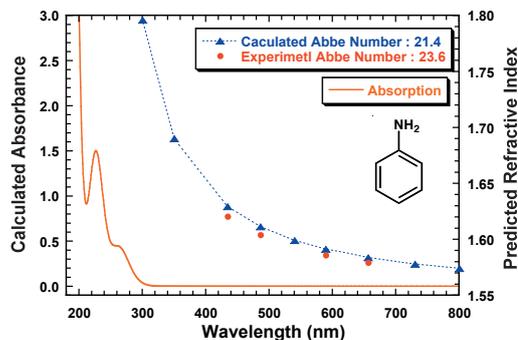


Fig.1 Experimental (circle) and calculated (triangle) wavelength dispersion of refractive indices of aniline with calculated absorption spectrum.

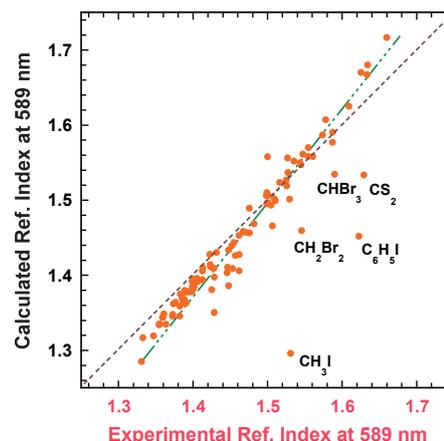


Fig.2 Experimental vs. calculated refractive indices for fundamental 101 compounds.

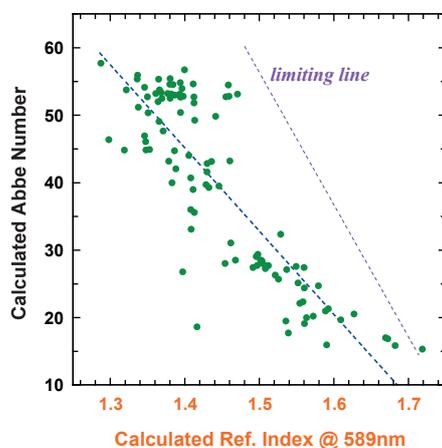


Fig.3 Relationship between the calculated refractive indices and Abbe numbers.

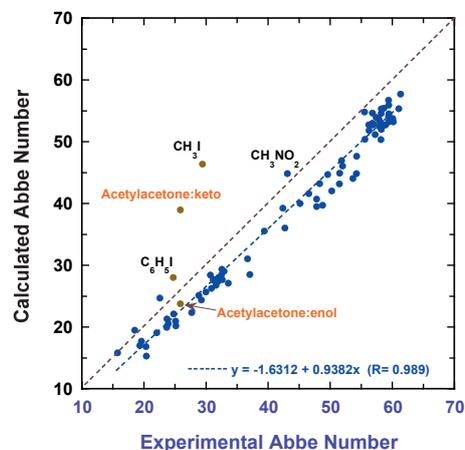


Fig.4 Experimental versus calculated Abbe numbers for 101 compounds.