

平成 26 年度 TSUBAME 産業利用トライアルユース 成果報告書

利用課題名 量子化学計算による光学物性評価  
英文: Quantum Chemical Calculations of Optical Absorptions牛島 知彦  
Tomohiko Ushijima日本ゼオン株式会社  
Zeon Corporation  
URL <http://www.zeon.co.jp>

各種レンズやディスプレイ用途フィルム等に用いられる有機物による光学材料の光学性能は、主に有機物の分子構造に依存する。その詳細な仕組みは量子化学計算により得られるが、近年までその計算コスト(計算時間、使用計算機器量)が膨大で産業用途研究に用いることは困難であった。近年産業用途として手が届く範囲になりつつあるが、まだ実用可能な計算コストと精度を満たす計算条件は知られていない。よって TSUBAME2.5 を用いた大規模演算にて有機分子 85 種について量子化学計算により屈折率と Abbe 数を求め、その精度を各種統計指標により評価し計算コストと計算精度を満たす産業用途研究として適切な計算条件を得た。

Time-dependent density functional theory (TD-DFT) calculations have been performed to predict the refractive indices and their dispersion for organic compounds. In this study, we examine the relationship with precision and condition of basis set and DFT functional using the refractive indices and their wavelength dispersions in visible light region by the Abbe number. The TD-DFT calculations predict the organic compounds refractive indices and their dispersion in good precision for materials development within an enterprise.

*Keywords:* 量子化学計算、TD-DFT、光学材料開発、分子物性、屈折率

#### 背景と目的

光学材料に用いられる有機物材料は多岐にわたり、例えば各種イメージセンサ向けレンズなどのレンズ製品、有機 EL や液晶ディスプレイなど各種ディスプレイ用部品などが広く知られているが、これらの光学用途の有機物材料には高度な光学物性の制御が求められている。ここでいう光学物性とは例えば屈折率や Abbe 数、複屈折率や波長分散性能などであり、これらは主に有機物材料の分子構造に由来する物性値であり、産業用途研究ではその分子設計技術が強く求められている。一方量子化学計算による光学物性の計算手法は既に知られており[1]、この問題の解決に最も期待される手法であるが、計算コストがかかるため、これまで産業用途研究での活用は実質的に困難であった。しかし近年の計算科学技術の進歩と大規模演算手法の活用環境整備により、実際に産業用途としての量子化学計算による光学物性推算が可能となってきているが、その適した計算条件を得るには大規模な計算が必要となるため、現在問題として産業用途で光学物性推算を

行う際に、どのような汎関数を用いてどのような基底関数を用いると比較的軽い計算コストで実用的に使える計算条件が得られるかが知られていない。よって本プロジェクトでは各種光学物性の基礎的な値である屈折率と Abbe 数を用いて量子化学計算による光学物性推算の実用に耐え得る汎関数と基底関数の計算条件の選定を TSUBAME2.5 による大規模演算にて試み、有機材料の産業用途用光学物性計算に適した計算条件の選定とその計算精度の確認を行うことが出来た。

#### 概要

Gaussian09 を用いた TD-DFT による量子化学計算結果を用いた全 85 種類の有機分子の屈折率とその波長分散の評価を行い、その汎関数と基底関数について産業用途研究に適切な精度と計算コストを満たす計算条件を TSUBAME2.5 による合計 1.4 万 job に及ぶ大規模演算により探索して得た。

#### 結果および考察

量子化学計算は Gaussian09 Rev.D01 を用いて試

みた。評価は液体でのこれらの値が実験的に知られている 85 種類の有機化合物を計算することで行った[3]。具体的には phenol, cyclohexane, trichloroacetaldehyde など芳香族類, 炭化水素類, ハロゲン化合物類, アルコールやエステル, 有機酸やアミン類等を含む一般的な有機化合物である。それぞれ B3LYP/6-31G(2df,p)にて最適化された構造を用いた(図 1)。但し 85 化合物中に 2 種類存在するヨウ素化合物のヨウ素原子には既知の基底関数として 3-21G\*を用いた。

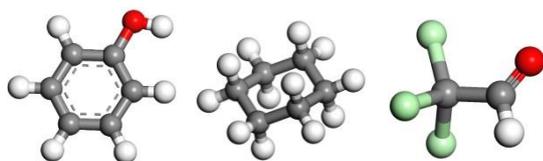


図 1 量子化学計算に用いた化合物類の構造例

分子から屈折率を得るには Lorentz-Lorentz 式を用いた(eq.(1))[2]。

$$\frac{n_{\lambda}^2 - 1}{n_{\lambda}^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{\rho \cdot N_A}{M_w} \alpha_{\lambda} = \frac{4\pi}{3} \frac{\alpha_{\lambda}}{V_{mol}} \quad (1)$$

ここで  $n_{\lambda}$ ,  $\alpha_{\lambda}$  は各波長での屈折率と分極率であり,

$V_{mol}$  は分子体積であり, これらは量子化学計算により

得た。今回  $V_{mol}$  は UFF 力場の値を 1.1 倍にスケールした半径を用いた GePol 法にて得た[4]。一般的な分子体積を得る手法は数種類存在するが, 今回計算に用いた有機化合物類の密度を最も良く再現した手法として同手法を用いた。

また量子化学計算では分極率はテンソルとして得られるので(eq.(2)),

$$\alpha_{\lambda} = \frac{1}{3} \text{tr}(\mathbf{\alpha}_{\lambda}) = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (2)$$

として平均分極率を得た。今回波長分散性の評価には Abbe 数  $\nu_D$  を用いた(eq.(3))。

$$\nu_D := \frac{n_D - 1}{n_F - n_C} \quad (3)$$

ここで  $n_D$  は 589.3 nm (Na の D 線)での屈折率であり,

$n_F$  は 486.1 nm (F 線),  $n_C$  は 656.3 nm (C 線)の屈折

率である。すなわち量子化学計算を用いることで各有

機物分子について各波長での分極率を計算することが

可能であり, それを元に各波長での屈折率を計算し,

Abbe 数を得ることで波長分散性を評価し, それらの結

果を各種統計手法にて評価した。評価は指標として

MSE (mean signed error), MUE (mean unsigned

error), MPE (mean percentage error), MAPE

(mean absolute percentage error), MAD (mean

absolute deviation), MSE/MSD (mean square

error / deviation), RMSE (root mean square error),

CV(RMSE) (coefficient of variation of the RMSE),

COV (covariance), PPMCC/PCC (Pearson

product-moment correlation coefficient) を用い,

加えて切片の有無で最小二乗法による回帰式を 2 種類

作成し, それぞれの決定係数  $R^2$  を比較することで行っ

た。これらの解析は主に Perl 5.10 を使用した。またこ

これらの量子化学計算の量は膨大であり, かつその解析

結果も膨大な量となる。よって集計解析は Perl で行い

Excel VBA を用いて各種解析結果やグラフを報告する

Word 報告書を自動作成し, 容易に大規模計算を実行

し後は解析結果待てば良いだけの計算環境を整えた。

評価はまず汎関数として B3LYP, LC-BLYP,

M06-2X を用いて基底関数の条件を調べた。ここで

B3LYP は VWN-III を用い, LC-BLYP は  $\mu = 0.47$  と

した。基底関数は 6-311G について, 分極基底として d,

2d, df, 2df と p 関数, diffuse 関数として+, ++の有無

の違いを評価し, Dunning 基底系としては cc-pVDZ を

評価した。その結果, D 線 589.3 nm の屈折率計算に

は LC-BLYP/6-311+G(2d), Abbe 数の計算には

M06-2X/6-311++G(2d) を用いたが良く, 誤差はそれ

ぞれ  $\pm 0.071$ ,  $\pm 5.3$  (95%信頼幅)程度だと見積もるこ

とができた。しかしある程度の大きさの基底関数を用い

れば, これら 3 種類の汎関数ではどれでもある程度の

誤差の範囲内に収まることが判ったので, 計算時間と

の兼ね合いから基底関数を 6-311+G(d)と固定し, 次に

汎関数の評価を試みた。汎関数として B3LYP,

LC-BLYP, M06-2X に加えて Austin, Petersson,

Frisch 等の APF, APFD, Grimme による B97D, B97D3, Handy 等による CAM-B3LYP, Henderson 等による HISSbPBE, Chai 等による, wB97, wB97X, wB97XD, Truhlar 等による, M05, M05-2X, M06, SOGGA11X, M11, M11L, N12SX, MN12SX, MN12L, N12 の評価を試みた。それらの結果 6-311+G(d)を用いた場合でも屈折率と Abbe 数は M06-2X, wB97XD, wB97X 等を用いるとそれぞれ  $\pm 0.08$ ,  $\pm 6$  (95%信頼幅)程度で予測可能なことが示された(図 2, 3)。これらの値は産業用途研究において有機分子構造から光学物性を求める際に実用可能な精度であることを示しており, かつ基底関数も実用可能な大きさである。すなわち量子化学計算による光学物性推算について産業用途研究で利用可能な計算条件を得ることができた。

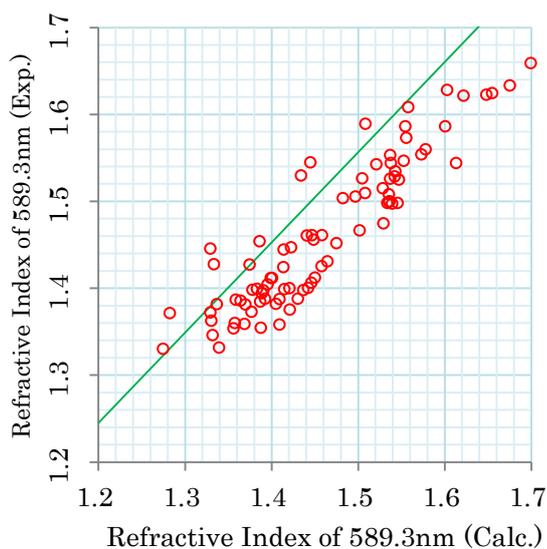


図 2 M06-2X/6-311+G(d)による屈折率評価

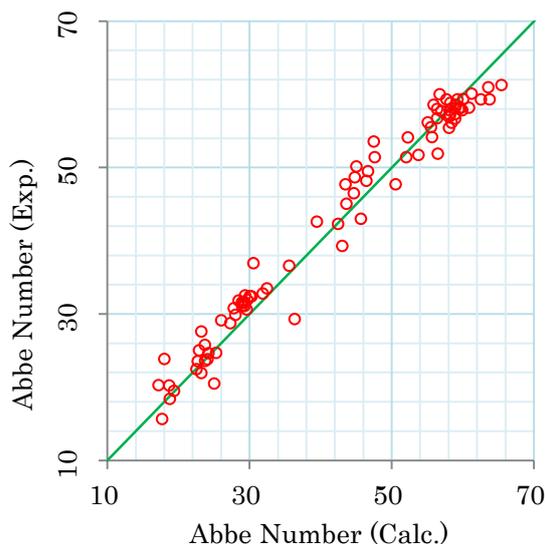


図 3 M06-2X/6-311+G(d)による Abbe 数評価

#### まとめ、今後の課題

TSUBAME2.5 を用いた大規模演算により 1.4 万 job を超える量子化学計算を行い, 得られた物性値を用いて有機物の屈折率と Abbe 数をそれぞれ  $\pm 0.08$ ,  $\pm 6$  (95%信頼幅)程度で得られる, 産業用途研究開発に十分使用可能な計算条件が得られた。今後はこの計算条件を元に波長分散を考慮した有機光学材料の分子設計を行いたい。

#### 参考文献

- [1] Ando, S.; Ueda, M. J. Photopolym. Sci. Technol., 2003, 16, 537-544.
- [2] Kuboyama, K.; Ikuta, A.; Nakajima, T.; Ougizawa, T. Kobunshi Ronbunshu 2009, 66, 119-129.
- [3] 化学工学協会編『化学工学便覧 (改訂 5 版)』, 丸善株式会社 (2004)
- [4] Pascual-Ahuir, J. L.; Silla, E.; Tomasi, J.; Bonaccorsi, R. J. Comput. Chem. 1987, 8, 778-87.