

高分子の複屈折計算

2025年9月1日

概要

屈折率に異方性がある物質では、光が通過する際1本の光線が2本以上に分かれる特性があり、この異方性の指標として複屈折が使われます。複屈折特性を持つ高分子材料は偏光を利用する光学材料やデバイスに使われるため、新たな材料開発では複屈折の制御が重要になります。本書では、複数の高分子の複屈折を量子化学計算から算出します。

計算手順

量子化学計算によりx、y、z成分の平均の分極率 α を求め、Lorentz-Lorenzの式に代入して平均の屈折率 n を算出します。

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi \rho N_A}{3M} \alpha$$

ρ は高分子の密度、 M は量子化学計算を行う分子の分子量、 N_A はアボガドロ数です。続いてVuksの式にx、y、z成分の分極率 α_i ($i = x, y, z$)を代入してそれぞれの成分の屈折率 n_i を算出します。

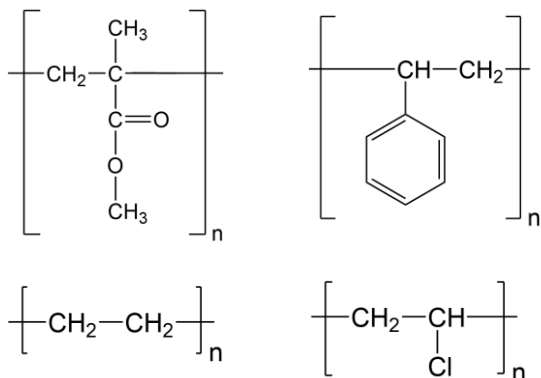
$$\frac{n_i^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi \rho N_A}{3M} \alpha_i$$

高分子の延伸方向の屈折率を $n_{//}$ 、それに直交する2軸の屈折率の平均値を $n_{\perp}$ とすると、複屈折 Δn は次式の通りになります。

$$\Delta n = n_{//} - n_{\perp}$$

計算条件

PMMA(ポリメチルメタクリレート)、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニルの4つの高分子について、末端を水素原子で修飾した構成単位の2量体の構造最適化をwB97XD/6-31G*レベルで、D線の589.3nmにおける分極率をwB97XD/6-311+G**レベルでGaussianプログラムを使って計算しました。最適化構造の高分子延伸方向と考えられる方向をx軸と同一になるよう分子を回転させ、分極率計算を行いました。屈折率算出において、高分子の密度は実験値を採用しました。もし実験値が無い場合は、分子動力学(MD)計算から算出することができます。



計算結果

量子化学計算の結果から得られた屈折率及び複屈折を表1及び2にまとめました。2量体の計算にもかかわらず、高分子の屈折率は実験の傾向をほぼ再現し、複屈折は符号も含めて実験値をよく再現しています。

表3に基底関数ごとの屈折率をまとめました。分極率はエネルギーの電場による2階微分により求めるため、一般的に構造最適化よりも大きな基底関数が必要になります。

表1 各高分子の屈折率

	計算値	実験値[1]
PMMA	1.481	1.493
ポリスチレン	1.612	1.592
ポリエチレン	1.529	1.519
ポリ塩化ビニル	1.513	1.542

表2 各高分子の複屈折

	計算値	実験値[2]
PMMA	-0.024	-0.0043
ポリスチレン	-0.210	-0.10
ポリエチレン	0.083	0.044
ポリ塩化ビニル	0.031	0.027

表3 基底関数ごとの屈折率

	6-31G*	6-311G**	6-311+G**
PMMA	1.413	1.448	1.481
ポリスチレン	1.505	1.556	1.612
ポリエチレン	1.466	1.508	1.529
ポリ塩化ビニル	1.421	1.461	1.513

Winmostarを用いた複屈折の算出手順については[無料のチュートリアル資料](#)において細かく紹介されており、初心者の方でも実施できるようになっています。通常、分子構造作成や配向調整、出力ファイルから必要なデータ抽出は煩雑で大きな作業コストを伴いますが、Winmostarを用いるとマウス操作で手軽に実行でき、作業を大幅に効率化できます。

Winmostarバージョン: 11.12.4

対応ソルバ: Gaussian

引用: [1] Sci. Data 11, 94 (2024).

[2] 透明ポリマーの屈折率制御、
季刊化学総説 No.39 (1998).