

紫外領域における、サンスクリーン分子光安定性の理論的研究

(上智大学¹, 個人²) ○島田嶺太¹, 石田俊正², 南部伸孝¹

Theoretical evaluation of photostability for Sun Protect molecule in UV energy region
(Sophia University¹, Individual²) ○Ryota Shimada¹, Toshimasa Ishida², Shinkoh Nanbu¹

【序】地球に降り注ぐ紫外線は、三つの領域 UVA(400~315 nm), UVB(315~280 nm), UVC(280~10 nm) に分類される。特に化粧品科学では、UVAとUVBを対象に人体に有害な紫外光を散乱あるいは吸収することにより皮膚組織を保護する機能分子を、サンスクリーン分子と呼び日焼け止めなどの主成分として用いられている。後者は紫外線吸収剤とも呼ばれており、厚生労働省が認定する幾つかの分子のみ産業にて応用される。その中で、代表的な分子が、octyl-metoxycinnamate (OMC)¹⁾であり、特に市販の日焼け止めには、広く使われている。さらに、その分子の紫外線吸収性能を、化粧品科学ではSP因子(Sun Protect Factor)で評価している。しかし、評価時に質量を基にした密度で規定した分子数を基にその因子を判定している。つまり、紫外線防御の効果を厳密に検証していくために、最小単位である1分子あるいは1モル単位での値を比較すべきと思われる。本研究では、サンスクリーン分子の紫外線防御効果を厳密に解明するために1分子当たりの光吸収スペクトルを第一原理に基づく理論計算を行い、光異性化反応およびフォトクロミック過程を解明する。特に、オクチル基をメチル基とした *cis*-methyl-metoxycinnamate(*c*-MMC)をモデル分子(Fig. 1)として取り上げる。*c*-MMCの光吸収後の遷移過程を明らかにすることを目的とする。

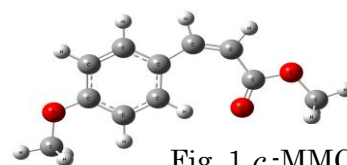


Fig. 1 *c*-MMC

【計算方法】光吸収後の無輻射過程を明らかにするため、Zhu-Nakamura (ZN) 理論に基づく Trajectory Surface Hopping (TSH) 法による非断熱分子動力学計算を実施した。この時、ポテンシャルエネルギー、その傾き、遷移双極子モーメントは、古典軌道を時間発展させる際、毎時間ステップ毎に電子状態計算を実施した。用いた電子状態計算法は、完全活性 SCF (CASSCF) 法であり、基底関数には Dunning らの cc-pVDZ を用いた。

【結果と考察】基底状態(S_0)および励起状態(S_1 , S_2)上で最安定構造を取るポテンシャルエネルギー値(S_0 opt, S_1 opt, S_2 opt)を Fig. 2 に示す。 S_0 opt からの垂直励起において、 S_1 と S_2 は近接しており、遷移双極子モーメント d も大きな差はなかった。よって、 $S_1 \leftarrow S_0$ および $S_2 \leftarrow S_0$ の二つ光遷移が許容遷移であると考えられる。そこでそれぞれの場合において非断熱分子動力学計算を行い、光吸収励起後の無輻射過程の理論的解明を行った。

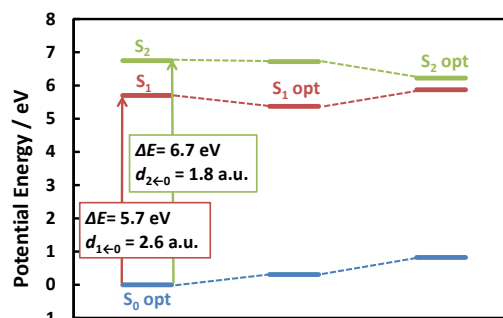
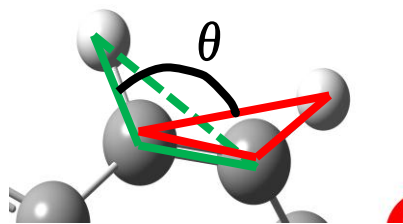


Fig. 2 S_0 opt, S_1 opt, S_2 optのエネルギー値とそれぞれの垂直遷移エネルギー値

$S_1 \leftarrow S_0$ 励起後, $S_2 \leftarrow S_0$ 励起後の trajectory 例を, それぞれ Fig. 3-1, Fig. 4-1 に示す. 両者共に, 励起後 200 fs 付近までは, S_1 と S_0 のエネルギー差が 5 eV 程と大きい. しかし 200 fs 付近を過ぎたあたりから, 徐々に S_0 エネルギーが増加し始め, S_1 エネルギーと近接していった. その結果, 300 fs 付近で $S_1 \rightarrow S_0$ 非断熱遷移を観測した.

この無輻射過程における, 分子の幾何構造変化の影響を調べるために *c*-MMC 分子中のエチレン基における二面角 θ (Fig. 5) の時間変化に着目した (Fig. 3-2, Fig4-2).

Fig. 5 二面角 θ



S_0 と θ の時間変化を比較すると, 両者の増減が, 非常に同調していることが分かった. 200 fs 付近までの S_0 エネルギーが低い領域においては, 分子は θ が小さい, つまり *cis* 型の構造をとっている. 200 fs 付近から始まる S_0 エネルギーの増加に対して, θ も同調して増加し, 分子は *trans* 型に近い構造をとるようになる. このことから, *c*-MMC 分子の無輻射過程は, 分子の *cis-trans* 相互幾何異性化変化により, 制御されていることが示唆された.

【まとめ】 以上, モデル分子である *c*-MMC の光吸収後の遷移過程を TSH 法により解明した. S_1 と S_2 への励起を考慮したが, 両者ともに S_0 状態への無輻射過程を起こした. また, 分子の幾何構造の変化が, 同無輻射遷移過程に大きく影響を与えていることが示唆された. なお今回は, MMC の *cis* 異性体に着目したが, *trans* 異性体にも同様の計算を行い, 当日の発表で両者の比較を行う.

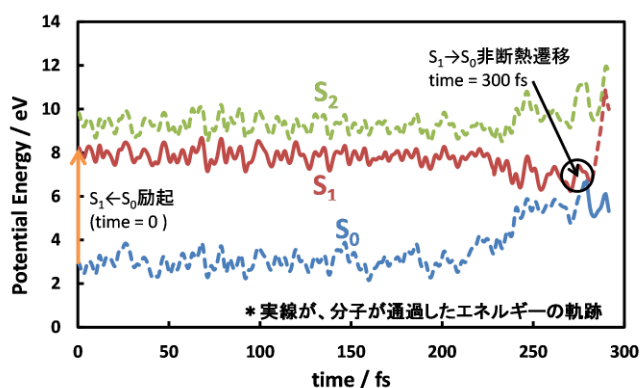


Fig. 3-1 $S_1 \leftarrow S_0$ 後の典型的な trajectory 例

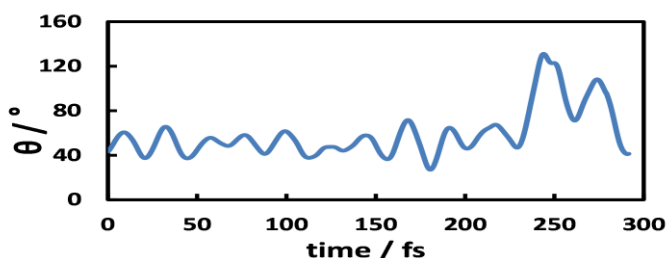


Fig. 3-2 θ の時間変化

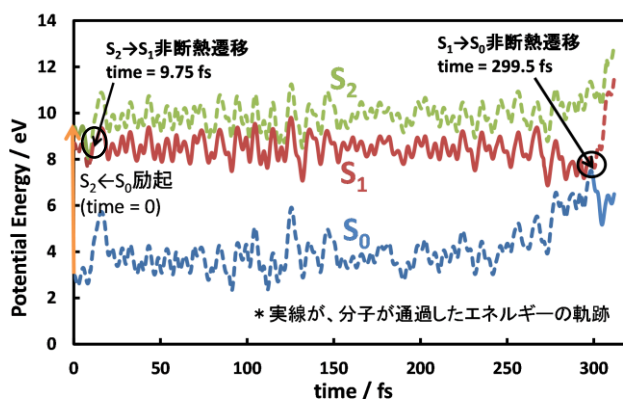


Fig. 4-1 $S_2 \leftarrow S_0$ 後の典型的な trajectory 例

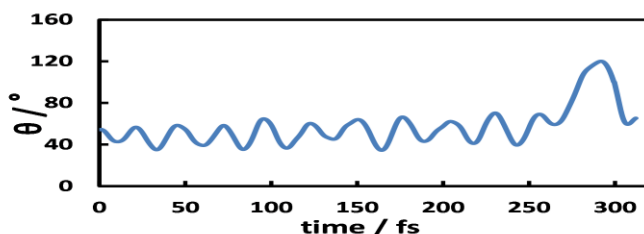


Fig. 4-2 θ の時間変化