

分離プロセスの量子化学的研究

Quantum Chemical Studies on Separation Engineering

京都大学大学院工学研究科

化学工学専攻 田門 肇

<背景と目的>

本研究課題では、吸着剤と吸着質の分子間相互作用や、乾燥過程における分子の動的挙動など、吸着工学や乾燥工学などにおける微視的な諸問題を取り上げ、分子軌道法や分子動力学法などの分子シミュレーションを用いて検討を行うことを目的としている。今年度はガラス状態の糖（糖ガラス）中における水分子の動的挙動について分子動力学（MD）シミュレーションにより検討したので、以下その概要を報告する。

食品や医薬品の中には、糖類添加により生じる高粘度状態あるいはガラス状態を利用して、香気成分や品質を保持するものが多数存在する。しかしながら、水分子や糖類の動的挙動が保持作用に及ぼす影響などの微視的な知見は十分には得られていない。当研究室では、そうした基礎的知見を得るための研究の一例として、MD シミュレーションを用いて、糖類が形成するガラス（糖ガラス）中における水分子の動的挙動に関する検討を行っている。特に今年度は、糖ガラス内における各種分子間相互作用のうち、最も主要な項であると考えられる水素結合に着目し、水素結合がガラス転移温度 T_g に及ぼす影響について検討を加えた。

<検討内容>

単糖類であるフルクトースについて、そのガラス状態を MD シミュレーションにより解析した。計算には Accelrys 社の Materials Studio を用いた。分子力場には DREIDING 力場と、水同士の間相互作用を適切に表現する TIP3P 力場を組み合わせ使用した。NPT アンサンブルで数種の系の温度に対してシミュレーションを行った。時間の刻み幅は 1 fs に設定し、10 万ステップ（100 ps）の熱平衡計算の後、さらに 10 万ステップ超の計算を実施して水分子の双極子自己相関関数（DACF）ならびに回転緩和時間 τ を求め、その絶対温度依存性からガラス転移温度 T_g の推算値を求めた。また、糖-糖間や糖-水間などに生じる水素結合に着目し、水素結合の数や寿命について検討を加えた。

<結果と考察>

計算で得た T_g は、フルクトース濃度が 95 wt%, 60 wt% の場合、それぞれ -5.0°C , -88.0°C であった。また、303K の計算結果からフルクトース分子 1 個当たりの水素結合数を求めた（表 1）。なお、どちらの濃度でも 243K-303K の範囲で水素結合数を求めたが、温度によらずほぼ一定であった。水素結合数が多い方が T_g が高い傾向があると期待されるが、95 wt% の場合よりも 60 wt% の方が多く、含水率上昇に伴う T_g の低下は水素結合数では説明できない。一方、糖同士間水素結合の寿命は 95 wt%, 60 wt% でそれぞれ 6.6 ps, 3.1 ps、糖-水間水素結合の寿命はそれぞれ 2.7 ps, 2.4 ps となり、糖同士間水素結合の方が寿命が長い。以上より、フルクトース 95 wt% の方が 60 wt% の場合より T_g が高いのは、寿命が長い糖同士間水素結合の本数が多いためと考えられる。

表 1 フルクトース 1 分子当たりの水素結合数[本]

	95 wt%	60 wt%
糖同士間	3.69	0.71
糖分子内	0.16	0.02
糖-水間	1.66	11.09
総結合数	5.51	11.82