

吸着工学・乾燥工学等に関する分子論的検討

Theoretical Studies on Microscopic Problems in Separation Engineering and Drying

工学研究科 化学工学専攻 分離工学分野 鈴木哲夫

<背景と目的>

本研究課題では、吸着工学や乾燥工学などの種々のプロセスに関連する物理化学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計算機化学的手法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。そこで、本研究では MD シミュレーションを用いて、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た。

<検討内容>

α -グルコースと、その異性体である β -グルコースについては、結晶化条件により 2 つの結晶を作り分けられることや、水溶液中での平衡組成については知られているものの、ガラス状態においてどのような組成になるかについての知見は見当たらないため、その点について MD シミュレーションにより考察した。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 などを求め、動的挙動を考察した。

<結果及び考察>

α -グルコースの質量濃度が 70、92、94、95、96、98 wt% の場合について、おのおの数種類の温度に対して MD シミュレーションを実施し、水分子の DACF から τ を求めた。得られた τ を絶対温度の逆数に対して片対数プロットしたところ、高温のデータと低温のデータがそれぞれ異なる直線上に並ぶことがわかった。双方の直線が交わる温度を表 1 に示す。表 1 には、各濃度におけるガラス転移温度 T_g の実験値（T. R. Noel, et. al., *Carbohydr. Res.*, **282** (1996) 193-206）も示した。MD 計算で得た値は、実験値と概ね一致することがわかる。

そこで、同様の検討を β -グルコースについても実施した（表 1）。表より、 β -グルコースの T_g は α -グルコースより低い傾向があること、どの濃度においても α -グルコースの方が計算値と実験値との対応がよいことがわかる。以上の結果より、ガラス状態はほぼ α -グルコースで形成されていることが示唆された。

表 1 α -および β -グルコースの T_g

質量濃度	α -グルコース	β -グルコース	実験値
98	11.3	21	14
96	7.6	-16	6
95	-0.6	-17	3
94	-12.1	-27	-6
92	-13	-54	-14
70	-74.1	-90	-78