

分子动力学模拟水分对小分子糖玻璃态转变温度及扩散性质的影响

周国辉, 刘成梅, 万婕, 艾亦旻, 王玲华, 罗达文
(南昌大学食品科学与技术国家重点实验室, 江西南昌 330047)

摘要: 为了预测水分对蔗糖、海藻糖等小分子糖玻璃态转变温度和扩散系数的影响, 在恒温恒压 (NPT) 系综和 COMPASS 力场条件下, 利用分子动力学模拟方法, 通过模拟小分子糖体系在 180~460 K 温度范围内的比体积, 与对应的温度作图, 获得不同水分含量下小分子糖的玻璃态转变温度; 在 298 K 下, 模拟得到在不同水分含量下糖体系中水分子的均方位移 (MSD), 分析了水分对小分子糖扩散性质的影响; 同时研究了温度为 298 K, 水分含量为 5.0% 时, 小分子糖体系中氧原子与水中氧原子之间的径向分布函数。研究表明: 在相同水分含量下, 海藻糖的玻璃态转变温度大于蔗糖, 海藻糖与水分子形成氢键的能力要大于蔗糖; 随着水分含量的增加, 两种糖模型的 T_g 都呈现显著下降趋势, 水分子更容易在糖模型中扩散, 与糖分子发生相互作用的概率增大。

关键词: 分子动力学; 玻璃态转变温度; 蔗糖; 海藻糖; 扩散系数; 径向分布函数

文章编号: 1673-9078(2014)9-154-160

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2014.09.026

Effect of Moisture Content on Glass Transition Temperature and Diffusion Properties of Low-molecular-weight Sugars by Molecular Dynamics Simulation

ZHOU Guo-hui, LIU Cheng-mei, WAN Jie, AI Yi-min, WANG Ling-hua, LUO Da-wen

(State Key Laboratory of Food Science and Technology, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

Abstract: In this study, the effect of different moisture contents on glass transition temperature (T_g) and diffusion properties of low-molecular-weight sugars (such as sucrose and trehalose) were evaluated, using the COMPASS force field and isothermal-isobaric (NPT) ensemble. Molecular dynamics simulation was used to obtain the glass transition temperatures of sugars by simulating a plot of the specific volume of low-molecular-weight sugar in a temperature range of 180 K to 460 K versus the corresponding temperature. At 298 K, the mean square displacement (MSD) of water molecules in the sugar systems with varying moisture content was simulated, and the effect of moisture content on the diffusion properties was analyzed. In addition, when the temperature was 298K and the moisture content was 5%, the radial distribution function (RDF) of oxygen atoms in water and in the low-molecular-weight sugar system was studied. The results indicated that the value of T_g and the ability to form hydrogen bonds with water molecules were higher for trehalose than for sucrose at the same moisture content. With increasing moisture content, the value of T_g in the two sugar models showed a significant downward trend, water molecules more easily diffused into the sugar systems, and the chance to interact with sugar molecules increased.

Key words: molecular dynamics; glass transition temperature; sucrose; trehalose; diffusion coefficient; radial distribution function

玻璃化转变是指非晶态物质从玻璃态到橡胶态或橡胶态到玻璃态的转变, 其转变温度称之为玻璃化转变温度(T_g), 其与物质储藏稳定性有着重要的联系^[1]。

收稿日期: 2014-04-02

基金项目: 国家自然科学基金 (31360407); 国家“十二五”科技支撑计划 (2012BAD37B02-02)

作者简介: 周国辉(1988-), 男, 硕士研究生

通讯作者: 万婕(1983-), 女, 博士, 副研究员, 研究方向: 食物资源的开发与利用

物质处于玻璃态时, 其自身的活性物质变得十分稳定, 体系的结构弛豫时间和分子流行性会发生显著下降^[2]。因此, 当食品处于玻璃态储藏时, 其扩散控制的反应速率十分缓慢, 甚至认为不发生反应, 从而能够最大程度的保存食品原有风味和营养成分, 延长食品的保存期^[3]。

径向分布函数 $g(r)$ 反映了分子间相互作用的本质, 表示一个分子周围距离为 r 的范围内出现另外一个分子的概率密度与随机分布的概率密度的比值, 能

够广泛应用于研究两种相似或者不同物质之间的氢键相互作用。扩散系数是描述溶液动力学行为的重要参数,从宏观的角度能够反映小分子在物质中扩散能力,受体系的温度、压力和混合物中各组分浓度的影响,与玻璃态转变行为有着重要的联系^[4-5]。Wang 等^[6]研究了盐离子对水自扩散系数的影响;Luo 等^[7]利用分子模拟计算研究了 PEO 和 PVC 分别在二者混合物中的扩散性质;Momany 等^[8]模拟了直链淀粉在不同水分含量下的均方位移 (MSD),研究了水分含量对直链淀粉扩散系数的影响。

小分子糖是一种重要的食品添加剂,具有玻璃态转变温度高、纯度高和低毒等特点,因此被广泛应用于医药和保健食品行业^[9]。在不同的水分含量下,小分子糖的 T_g 会发生显著的变化,与水之间也会发生结合作用,对糖类物质的储藏和应用都有着重要的影响。Simperler^[11]等人研究表明,玻璃态转变温度较高的糖类物质,在包裹药物活性成分时,具有较好的储藏稳定性。

随着计算机技术的发展,分子模拟方法已成为研究有机物质玻璃态转变及结构性质的一种有效的手段^[12]。据作者掌握的文献,关于水分含量对小分子糖玻璃态和扩散性质的影响目前还未见报道。本文利用分子动力学模拟方法构建了5种不同水分含量的蔗糖和海藻糖模型,对其玻璃化转变温度、扩散系数和径向分布函数进行了分子动力学模拟分析,研究了水分对两种小分子糖类性质的影响。

1 材料与方法

1.1 直链淀粉模型的构建和优化

模拟所需的 D-蔗糖和 D-海藻糖结构式从剑桥结构数据库 (CSD) 中得到^[12]。然后采用 Materials Studio 6.0 软件中的 Smart Minimization 单元分别进行初步的能量优化,接着构建水分子。然后利用 Amorphous Cell 模块中的 Construction 单元,在 298 K, 标准大气压下,分别构建水分含量为 0%、2.5%、5.0%、7.5% 和 10% 的小分子糖模型^[13-14]。

然后对所建立好的模型进行了电荷平衡,再采用 Smart Minimization 对体系进行能量优化处理。所有模型都在温度为 298 K, NPT 系综下对结构进行了 150 ps 的动力学处理。最后在压强为一个标准大气压、NPT 系综下,对体系进行退火处理,退火处理为从 298 K 开始,每次升温 20 K,直到温度为 460 K,同样以 20 K/次的速率回到 298 K^[15]。图 1 为不同水分含量下蔗糖体系经过退火处理后的模型图,绿色是为蔗糖分子,

红色的为水分子。

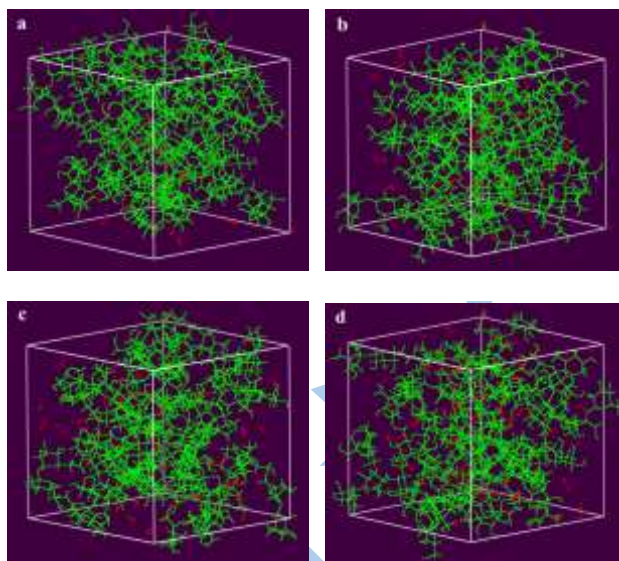


图1 不同水分含量下蔗糖体系经过退火处理后的模型图
Fig.1 Molecular diagrams of sucrose with different moisture contents

注: a: 2.5%; b: 5.0%; c: 7.5%; d: 10%。

1.2 玻璃态转变温度的动力学模拟

对所建立好的不同水分含量的小分子糖模型,分别在 400~180 K 之间进行了阶段性降温模拟,每个阶段降温 20 K,前一阶段 MD 模拟的最终平衡构象作为后一阶段 MD 模拟的起始构象,整个模拟过程处于一个标准大气压和 NPT 系综^[16]。模拟时间 100 ps,后面的 50 ps 作为取样阶段,得到比体积随温度的变化数据,用于分析计算各模型玻璃化温度。模拟选用的力场为 COMPASS,体系温度的控制采用 Andersen 方法,体系压力的控制采用 Berendsen 方法^[17],这部分模拟主要通过 Discover 模块中的 Dynamics 来完成。

1.3 扩散系数的动力学模拟

将经过退火处理后的各模型进行 200 ps,步长为 1 fs MD 模拟,整个模拟过程在温度为 298 K 的等温等压 (NPT) 系综下进行,输出的轨迹用于分析扩散系数^[18]。用 Forcite 模块中 Mean squared displacement 来分析各模型的均方位移,由存储的轨迹文件任意位置为起点截取数据计算粒子的均方位移,粒子的均方位移 (MSD) 的表达式为:

$$\text{MSD} = \langle \Delta r(t)^2 \rangle = [\langle r_i(t) - r_i(0) \rangle^2] \quad (1)$$

注: $r_i(t)$ 和 $r_i(0)$ 分别代表原子 i 在时间 t 和初始时的位置, $\langle \rangle$ 表示系综平均值。

水分子在糖中的扩散系数可由 Einstein 方程式求

得：

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle}{t} \quad (2)$$

因为模拟实验的时间足够长，扩散系数可由 MSD 的斜率求出，均方位移曲线的斜率即为 $6D$ ^[19]。

1.4 径向分布函数的动力学模拟

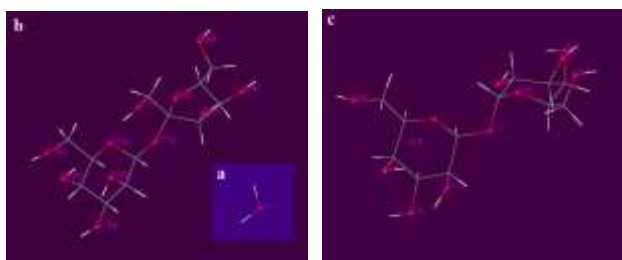


图 2 水(a)、蔗糖(b)和海藻糖(c)的分子结构图

Fig.2 Molecular structure of water (a), sucrose (b) and trehalose (c)

选取温度为 298 K，水分含量为 5% 下的模拟输出的轨迹，用于分析两种糖体系中不同氧原子之间的径向分布函数。该部分模拟通过 Forcite 模块中的 Radial distribution function 来完成。图 2a 为水分子结构图，水分子中氧原子标注为 O_w ；图 2b 为蔗糖分子结构图，按照系统命名法对氧原子进行了标注，“g”代表位于葡萄糖苷上，“f”代表位于果糖糖苷上，氧原子可以分为羟基氧原子 (O_{2g} 、 O_{3g} 、 O_{4g} 、 O_{6g} 、 O_{1f} 、 O_{3f} 、 O_{4f} 和 O_{6f}) 和缩醛氧原子 (O_{1g} 、 O_{5g} 和 O_{5f})；图 2(c) 为海藻糖分子结构图，氧原子分为了羟基氧原子 (O_2 、 O_3 、 O_4 、 O_6 、 $O_{2'}$ 、 $O_{3'}$ 、 $O_{4'}$ 和 $O_{6'}$) 和缩醛氧原子 (O_1 、 O_5 和 $O_{5'}$)。

2 结果与讨论

2.1 体系平衡的判断

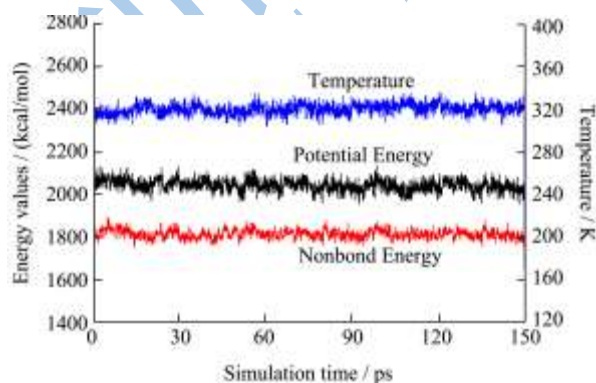


图3 MD 模拟过程中能量和温度随时间变化

Fig.3 Energy and temperature fluctuation properties versus simulation time (320 K, 150 ps)

在分子动力学模拟中，判断体系平衡的标准主要有：①温度平衡：要求温度变化的标准偏差小于5%；②能量平衡：要求能量恒定或沿恒定值上下波动^[15]。为此体系所需模拟时间必须足够长。以水分含量为5%的蔗糖模型为例，图2是蔗糖模型在温度为320 K下，进行 NPT 模拟的温度和能量变化(其余模型的不同温度和水分含量与之类似)。由图3可知，体系的温度和能量都符合平衡的标准，说明模拟体系已处于平衡状态。

2.2 玻璃化转变温度

玻璃化转变是自然界中一种普遍的现象，当物质发生玻璃化转变时，其多种物理性能都会发生显著的变化^[20]。根据自由体积理论，当物质发生玻璃化转变时，其比体积或密度会发生突变，因此通过模拟物质在不同温度(180~460 K)下的比体积或密度与温度之间的关系可以获得物质的 T_g ^[21]。图3为海藻糖在不同水分含量下的比体积-温度关系图。从图中可以看出，水分含量0%的海藻糖模型的 T_g 约为396 K；水分含量2.5%的海藻糖模型的 T_g 约为364 K；水分含量5.0%的海藻糖模型的 T_g 约为332 K；水分含量7.5%的海藻糖模型的 T_g 约为309 K；水分含量为10%的海藻糖模型的 T_g 约为286 K。该方法同样可以获得蔗糖在不同水分含量下的 T_g 。如表1所示。随着水分含量的上升，两种糖体系的 T_g 都发生了显著的下降，其中蔗糖下降的较为明显，与 Gupta^[22]等人报道的相类似。说明水分对这两种糖都能起到增塑的作用，且对蔗糖的效果要强于海藻糖。各水分含量下模拟的 T_g 与用 DSC 方法测定基本相同^[10,23-24]，说明利用分子动力学能够较为精确的模拟各类小分子有机物在不同水分含量下的 T_g ，扩散了分子动力学在实际中的应用。

表1 不同水分含量糖模型玻璃态转变温度的预测值

Table 1 The predicted value of glass transition temperature of sugars with different moisture content

水分含量	Tg/K	
	蔗糖	海藻糖
0	354	396
2.5	326	362
5	306	332
7.5	283	309
10	262	286

此外，从表中我们还能得出，在不同的水分含量下，海藻糖的 T_g 高于蔗糖，表明在相同的水分含量下，海藻糖更易于形成玻璃态。Liao^[25]等人认为糖在生物分子周围会形成玻璃态，处于玻璃态的糖类黏度

很高,分子扩散系数降低,使得糖玻璃体内的活性物质运动受到阻碍,从而提高了活性物质的储藏稳定性。相比蔗糖而言,海藻糖更易形成玻璃态,且海藻糖还具有其他一些重要的保健功能,在医药和食品上的应用可以替代蔗糖。

2.3 水分子的扩散系数

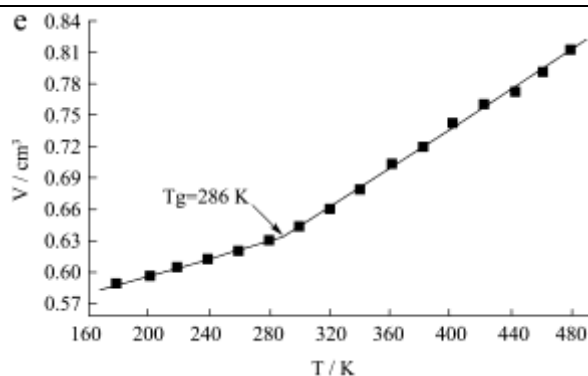
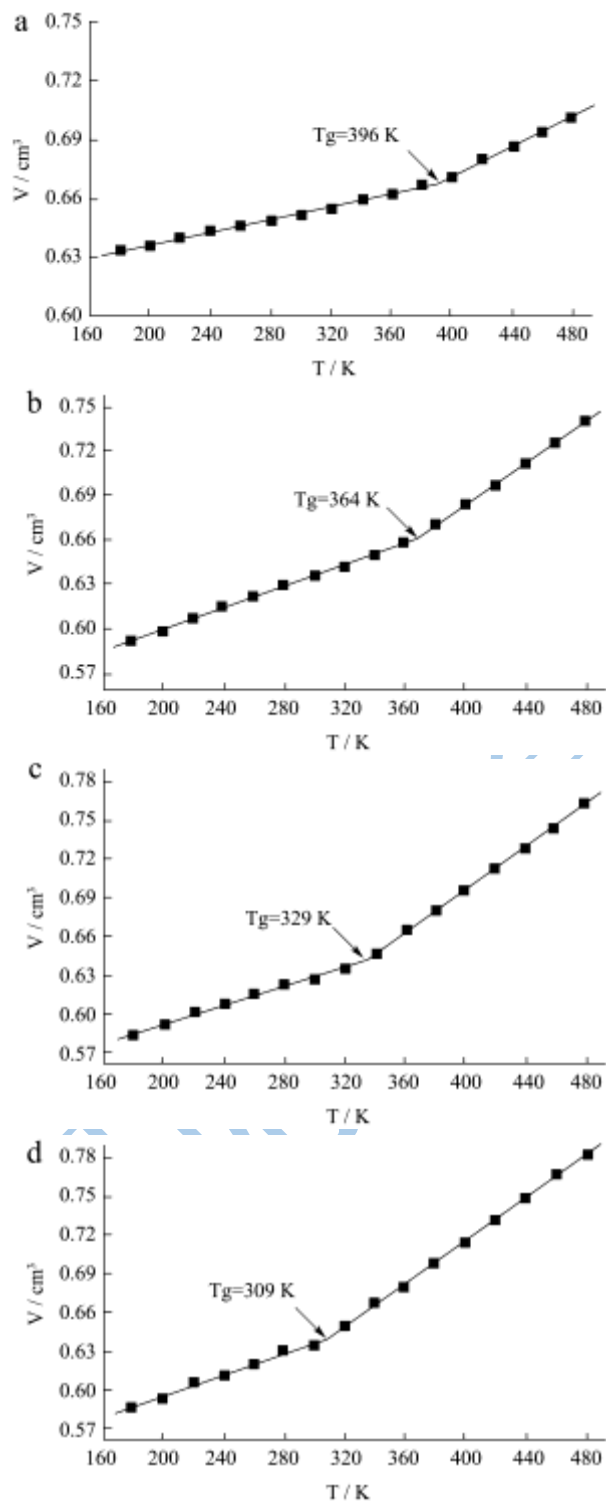


图4 不同水分含量海藻糖模型的比体积与温度曲线

Fig.4 Temperature-specific volume curves of trehalose in different moisture content

注: a: 0%; b: 2.5%; c: 5.0%; d: 7.5%; e: 10%。

小粒子的扩散系数(D)可以通过 Einstein 法求解,若模拟时间足够长,扩散系数可由 MSD 的斜率求出,MSD 曲线的斜率即为 $6D$ ^[26]。

图4给出了在298 K下,三种小分子糖模型在不同水分含量下水分子的 MSD。图4(a)为蔗糖在不同水分含量下水分子的 MSD;图4(b)为海藻糖在不同水分含量下水分子的 MSD。从图中可以得看出:两种小分子糖都随着水分含量的增加,MSD 曲线斜率逐渐增加。

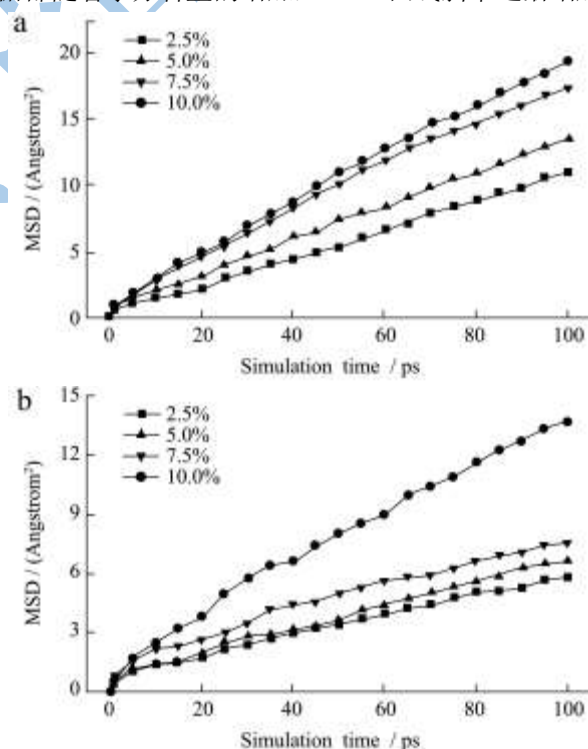


图4 糖模型中水分子的均方位移:

Fig.4 Mean square displacement of water molecules:

注: a: 蔗糖; b: 海藻糖。

从图中可得:当水分含量从5.0%升到7.5%时,蔗

糖的 MSD 斜率发生了显著增大, 当水分含量从7.5%增加到10%时, 海藻糖的 MSD 斜率极具上升。可能的原因是水分含量为7.5%时, 蔗糖的 T_g 温度为283 K, 低于实验模拟温度298 K, 物质处于非玻璃态, 水分子会与物质之间的束缚作用减弱, 变得更加容易扩散, 导致水分子的扩散系数显著增大; 在水分含量为7.5%时, 海藻糖的 T_g 约为309 K, 高于298 K, 而当水分含量上升到10%时, 海藻糖的 T_g 降至286 K左右, 低于模拟温度, 从而导致了海藻糖在这个点发生显著上升。由此说明水分含量和玻璃态转变温度对小分子糖体系的平均扩散性质起着决定性的作用。

2.4 径向分布函数

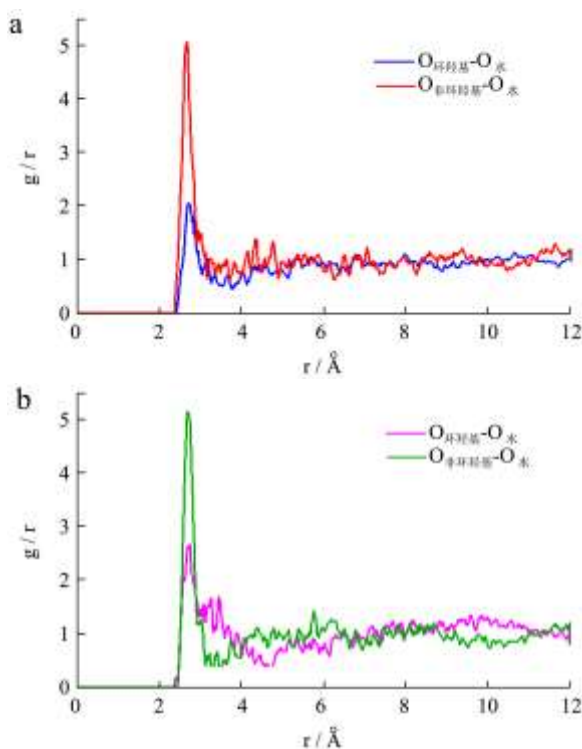


图5 水分子氧原子(O_w)与糖体系中羟基氧原子的径向分布函数

Fig.5 RDF of water oxygens (O_w) around hydroxyl oxygens

注: a: 蔗糖; b: 海藻糖。

径向分布函数 $g(r)$ 可以反映分子间相互作用关系, 表示在一个分子周围距离为 r 的地方出现另一个分子或者原子的概率密度相对于随机分布概率密度的比值^[27]。在研究两种相似或者不同物质之间的氢键相互作用, 径向分布函数被认为是一种非常有效的手段^[22]。研究认为分子间存在的非键合力可分为氢键作用力和范德华力, 前者的作用范围为 2.6~3.1Å, 后者的作用范围 3.1~5.0Å^[28]。一般情况下, 氢键作用力的强度会远大于范德华力, 因此本文对能够形成氢键作用原子对进行了径向分布函数模拟计算^[29]。一个蔗糖分

子存在 8 个羟基, 其中 3 个是非结构环上的羟基, 为亲水基团, 5 个为结构环上羟基; 一个海藻糖分子同样存在 8 个羟基, 其中 2 个非结构环上羟基, 6 个为环上羟基 (见图 2)。图 5 分别给出了水分含量为 5% 时, 两种糖体系中的羟基氧原子与水分子中氧原子的径向分布函数; 图 6 分别给出了糖体系中缩醛氧原子与水分子氧原子的径向分布函数。

如图 5 所示: 蔗糖、海藻糖都在 2.8Å 附近有尖锐峰, 说明两种糖分子体系中的羟基基团都跟水分子形成强烈的氢键作用。蔗糖体系中非环羟基与水分子形成氢键作用的能力与海藻糖相差不多; 而海藻糖体系中的环羟基与水分子形成氢键的能力要大于蔗糖; 总体而言, 海藻糖比蔗糖体系更易与体系中的水分子形成氢键作用。这也是导致海藻糖体系在水分含量为 5% 下的玻璃态转变温度要高于蔗糖的一个重要的原因。

相对羟基中氧原子而言, 糖体系中缩醛氧原子与水分子氧原子表现出不同的氢键形成能力。如图 6(a) 和(b)所示, r 在 2.6~3.1Å 附近的峰十分微弱, 基本没有形成氢键的能力, 这是由于 O_{1g} 和 O_{1l} 分别为蔗糖和海藻糖单糖分子的结合部位, 周围充斥着糖苷溶液, 水分子被排除在外。如图 6(b)、(c)、(e)和(f)所示, r 在 2.8Å 附近有一个较为明显的弱峰, 说明蔗糖和海藻糖环上的氧原子能够与水分子形成较弱的氢键作用, 这是由于在稳定的体系中, 糖分子会形成环状, 容易将缩醛上的氧原子暴露出来, 从而有利于体系中的水分子形成作用力。

3 结论

本文采用分子动力学模拟方法, 研究了两种小分子糖 (蔗糖和海藻糖) 在不同水分含量下的玻璃态转变温度、扩散性质和径向分布函数。研究表明: 在 298 K 下, 随着水分含量的增加, 水分子更容易在糖模型中扩散, 与糖分子发生相互作用的概率增大。在水分含量从 5.0% 升到 7.5% 时, 蔗糖的扩散系数发生明显变大; 在水分含量从 7.5% 升到 10% 时, 海藻糖的扩散系数也发生显著增加。在相同的水分含量下, 海藻糖比蔗糖更易与体系中的水分子形成氢键, 可能是导致海藻糖体系的玻璃态转变温度要高于蔗糖的一个重要原因。通过自由体积理论, 在 180~480 K 范围内, 模拟得到了不同水分含量的蔗糖和海藻糖的 T_g 。随着水分含量的增加, 两种糖模型的 T_g 都呈现显著下降趋势; 且各水分含量下模拟的 T_g 与用 DSC 方法测定基本相同, 说明分子动力学模拟能够较为精确的模拟各类小分子有机物在不同水分含量下的 T_g 。

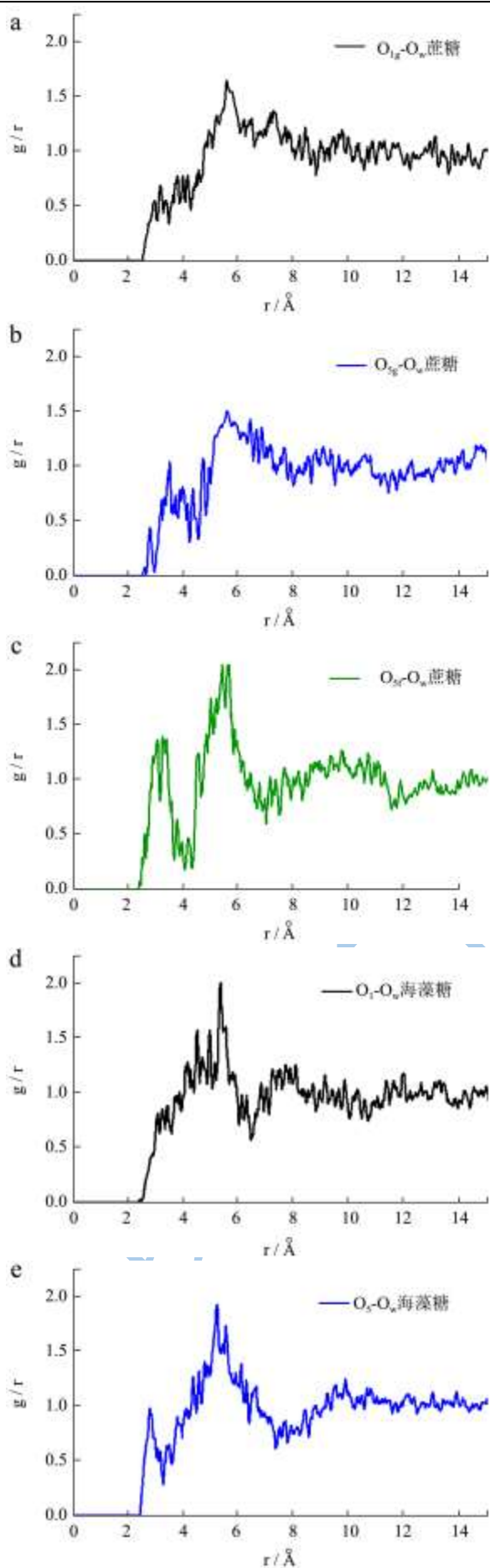


图6 水分子氧原子(O_w)与糖体系中缩醛氧原子的径向分布函数
Fig.6 RDF of water oxygens (O_w) around acetal oxygens in amorphous sugar matrix

参考文献

[1] Rahman M S. Food stability determination by macro-micro region concept in the state diagram and by defining a critical temperature [J]. Journal of Food Engineering, 2010, 99: 402-416

[2] Hatley R H M, Blair J A. Stabilisation and delivery of labile materials by amorphous carbohydrates and their derivatives [J]. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 1999, 7(1): 11-19

[3] 魏长庆,刘文玉,许程剑.淀粉玻璃化转变及其对食品品质的影响[J].粮食与油脂,2012,1:4-6
 WEI Chang-qing, LIU Wen-yu, XU Cheng-jian. Starch glass transition and influence on quality of foods [J]. Cereals & Oils, 2012, 1: 4-6

[4] Simperler A, Komherr A, Chopra R, et al. The glass transition temperatures of amorphous trehalose-water mixtures and the mobility of water: an experimental and in silico study [J]. Carbohydrate Research, 2007, 342(11): 1470-1479

[5] 陈聪,李维仲,宋永臣,等.甘油-水-氯化钠三元溶液中甘油浓度对甘油自扩散系数的影响[J].化学学报,2012,70: 1043- 1046
 CHEN Cong, LI Wei-zhong, SONG Yong-chen, et al. Effects of glycerol concentrations on self-diffusion coefficients of glycerol in glycerol-water-sodium chloride ternary solutions [J]. Journal of the Chinese Chemical Society, 2012, 70: 1043-1046

[6] Wang P, Anderko A. Modeling self-diffusion in mixed-solvent electrolyte solutions [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003,42(14): 3495-3504

[7] Luo Z, Jiang J. Molecular dynamics and dissipative particle dynamics simulations for the miscibility of poly (ethylene oxide)/poly (vinyl chloride) blends [J]. Polymer, 2010, 51(1):

- 291-299
- [8] Momany F A, Willett J L. Molecular dynamics calculations on amylose fragments. I. glass transition temperatures of maltodecaose at 1, 5, 10, and 15.8% hydration [J]. *Biopolymers*, 2002, 63(2): 99-110
- [9] Simperler A, Komherr A, Chopra R, et al. The glass transition temperatures of amorphous trehalose-water mixtures and the mobility of water: an experimental and in silico study [J]. *Carbohydrate Research*, 2007, 342(11): 1470-1479
- [10] Simperler A, Kornherr A, Chopra R, et al. Glass transition temperature of glucose, sucrose, and trehalose: an experimental and in silico study [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(39): 19678-19684
- [11] Buchholz J, Paul W, Varnik F, et al. Cooling rate dependence of the glass transition temperature of polymer melts: Molecular dynamics study [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2002, 117: 7364-7372
- [12] Bruno I J, Cole J C, Edgington P R, et al. New software for searching the cambridge structural database and visualizing crystal structures[J]. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 2002, 58(3): 389-397
- [13] 付一政,刘亚青,兰艳花.聚丙烯玻璃化转变温度的分子动力学模拟[J].*高分子材料科学与工程*,2009,25(10):53-56
FU Yi-zheng, LIU Ya-qing, LAN Yan-hong. Molecular simulation on the glass transition of polypropylene [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2009, 25(10): 53-56
- [14] Momany F A, Willett J L. Molecular dynamics calculations on amylose fragments. I. glass transition temperatures of maltodecaose at 1, 5, 10, and 15.8% hydration [J]. *Biopolymers*, 2002, 63(2): 99-103
- [15] 邱福生,任力,王家鸣,等.分子动力学模拟预测壳聚糖的玻璃化转变温度[J].*化工学报*,2012,63(7):2285-2289
QIU Fu-sheng, REN Li, WANG Jia-ming, et al. Prediction of glass transition temperature of chitosan through molecular dynamics simulation [J]. *CISEC Journal*, 2012, 63(7): 2285-2289
- [16] 丁丽颖,耿春宇,赵月红,等.甲烷水合物分解及自保护效应的分子动力学模拟[J].*中国科学:B辑*,2008,38(2):161-169
DING Li-ying, GENG Chun-yu, ZHAO Yue-hong, et al. Decomposition of methane hydrate and the protective effect of molecular dynamics simulation [J]. *Science in China (Series B:Chemistry)*, 2008, 38(2): 161-169
- [17] 曾鲁红.分子动力学模拟研究直链淀粉的增塑[D].镇江:江苏科技大学,2012
ZENG Lu-hong. Research of amylose plasticized by molecular dynamics simulation [D]. Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang, 2012
- [18] 孙炜,黄素逸,王存文,等.超临界水密度和自扩散系数预测的分子动力学模拟[J].*华中科技大学学报:自然科学版*,2008,36(5):103-105
SUN Wei, HUANG Su-yi, WANG Cun-wen, et al. Numerical simulation of the densities and self-diffusion coefficients of supercritical water by molecular dynamics method [J]. *Journal of Huazhong University of Science and Technology (Nature Science Edition)*, 2008, 36(5): 103-105
- [19] Rao Z, Wang S, Peng F. Self diffusion and heat capacity of *n*-alkanes based phase change materials: A molecular dynamics study [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2013, 64: 581-589
- [20] Fan H B, Yuen M M F. Material properties of the cross-linked epoxy resin compound predicted by molecular dynamics simulation [J]. *Polymer*, 2007, 48(7): 2174-2178
- [21] Liu H, Sale K L, Holmes B M, et al. Understanding the interactions of cellulose with ionic liquids: a molecular dynamics study [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114(12): 4293-4301
- [22] Gupta J, Nunes C, Jonnalagadda S. A molecular dynamics approach for predicting the glass transition temperature and plasticization effect in amorphous pharmaceuticals [J]. *Molecular Pharmaceutics*, 2013, 10(11): 4136-4145
- [23] Liu Y, Bhandari B, Zhou W. Glass transition and enthalpy relaxation of amorphous food saccharides: a review [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54(16): 5701-5717
- [24] Kawai K, Hagiwara T, Takai R, et al. Comparative investigation by two analytical approaches of enthalpy relaxation for glassy glucose, sucrose, maltose, and trehalose [J]. *Pharmaceutical Research*, 2005, 22(3): 490-495
- [25] Liao Y H, Brown M B, Martin G P. Investigation of the stabilisation of freeze-dried lysozyme and the physical properties of the formulations [J]. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2004, 58(1): 15-24
- [26] Masuda A, Ushida K, Okamoto T. New fluorescence correlation spectroscopy (FCS) suitable for the observation of anomalous diffusion in polymer solution: time and space dependences of diffusion coefficients [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2006, 183(3): 304-308
- [27] 齐晓飞,张晓宏,李吉祯,等.NC/NG 共混体系的分子动力学

- 模拟研究[J].兵工学报,2013,34(1):93-99
- QI Xiao-fei, ZHANG Xiao-hong, LI Ji-zhen, et al. Molecular dynamics simulation of NC/ NG blends [J]. ACTA Aramentarii, 2013, 34(1): 93-99
- [28] Wu C, Xu W. Atomistic molecular simulations of structure and dynamics of crosslinked epoxy resin [J]. Polymer, 2007, 48(19): 5802-5812
- [29] Gupta K M, Hu Z, Jiang J. Molecular insight into cellulose regeneration from a cellulose/ionic liquid mixture: effects of water concentration and temperature [J]. RSC Advances, 2013, 3(13): 4425-4433

现代食品科技