

# MORPHOLOGY

Morphology は、結晶の分子構造から結晶形態を予測します。結晶のバルク形状は、多くの工業プロセスにとって非常に重要です。

## 概要

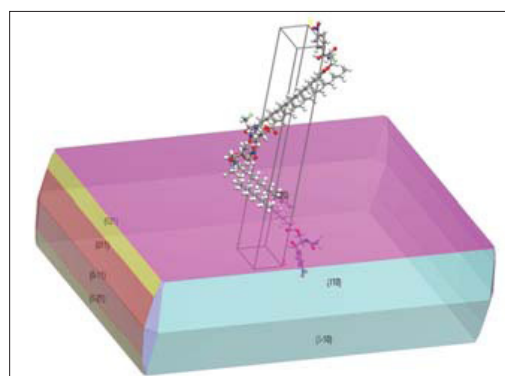
化学・製薬産業においては、結晶形状が次のような様々な事柄に関連しています。

- 化学物質の溶解性、および医薬品の生体利用効率
- 結晶製品の取り扱い、パッケージングおよび保存
- プロセス中の懸濁液の取り扱い、凝結性、また濾過
- ミル、グラインド、微細化およびダスティング
- 密度とキメの最適化
- 石油化学におけるワックスとスケール形成

結晶形状と結晶原子内部構造の関係は、化学者、化学工学者およびプロセスエンジニアにとって多大なる興味の対象です。この関係の理論化により、結晶形状の予測、テーラーメイドの添加物開発、および溶媒と不純物効果のコントロールが可能となります。Morphology の適用エリアは、医薬、農薬、食品科学、石油科学、セメント、および一般および特殊化学品の広くにわたっています

## MORPHOLOGY は何をするのか？

Morphology は、結晶内部構造から結晶外部形状を予測するために開発されました。



CAPP (chloramphenicol-3-palmitate) 最安定多形構造の予測結晶形状

Morphology では、3つの異なる手法が利用可能であり、使い易いインターフェースを通して結晶形状を推定することができます。

1. Bravais - Friedel Donnay-Harker (BFDH) method<sup>1,2</sup> 結晶格子と対称性を利用して、成長可能な表面および相対的成長率のリストを作成します。
2. The Growth Morphology method<sup>3,4</sup> 結晶表面の成長率はその付着エネルギー（結晶成長表面に対して成長層が付着して解放されるエネルギー）に比例すると仮定します。
3. The Equilibrium Morphology<sup>5</sup> 結晶形状の平衡状態は、OKにおける全ての適当な結晶面に関する最低表面エネルギーによって決定されます。

## MATERIALS STUDIO のメリット

Materials Studio (MS) の分子・結晶構築および編集ツールによって医薬、顔料、金属酸化物、ゼオライトなど様々な非対称ユニットにおける分子構造あるいは結晶性固体構造の構築・可視化・操作を自在に行うことができます。

Morphology によって示唆された成長面は、MS の新しいスプレッドシート(スタディテーブル)環境で分析することができます。スタディ・テーブルでは、表面構造と特性の簡単な相関解析(例えば、HKL、多重性、Dhkl、表面積、平面对中心の距離、各表面エネルギー、など)を行い、強力なソートやプロット解析ができます。極性表面はエネルギー貢献によって特定が可能です。またスタディ・テーブルは、更なる構造的物性の評価を柔軟かつ簡便に行うことができ、定量的構造物性相関モデルを作ることができます。

結晶形態と結晶外形-内部構造の関係については MS Visualizer を使用して効果的に解析することができます。簡単なマウス操作により成長面の操作を行うことができ、成長率の変更による形状の影響をインタラクティブに研究することが可能です。最も重要な結晶形状特性(例えば平面相互角、縦横比、全体積および表面積)は、MS 中のグリッド・ドキュメント(スプレッドシート)に格納されます。

分子力学ツール (Discover, Forcite, COMPASS) あるいは量子力学ツール (Dmol<sup>3</sup>, CASTEP) を駆使して、表面化学について深く解析が可能です。解析結果は簡単に同僚と共有し、標準的なワード・プロセッサ、スプレッド・シート、プレゼンテーションのソフトウェアにコピーすることができます。

## MORPHOLOGY はどのように動くか?

BFDH 法は、適当な成長面を切り出す Donnay-Harker<sup>2</sup> 則と、次に相対的成長率を推定する Bravais-Friedel 則を組み合わせた。この手法はあくまで概算法であり、系の力学を考慮していません。結晶中の結合効果が強ければ強いほど、結果はより不正確になります。しかし多くの場合、有用な近似値を得ることができ、成長プロセスにおける重要面を識別するのに役立ちます。

Growth Morphology 法は、結晶面の成長率はその付着エネルギーに比例すると仮定しており、すなわち成長面の付着エネルギーが最も小さい面は最も成長が遅くなります。これは結晶形態解析において最も重要です。付着エネルギーは、Donnay-Harker 法による予測、あるいは自らのデータから選ばれる一連

の適切なスライス (h k l) によって計算されます。エネルギー計算および成長率から、平面对中心の距離が各表面に割り当てられます。この情報から Wulff<sup>6</sup> プロットを使用して、結晶形状を推定します。

Equilibrium Morphology 法は、予め定められた有限・固定のスラブ厚から表面エネルギーを計算します。表面エネルギーはミラーインデックス {h k l} 面および {-h-k-l} 面における平均です。対称心を持たない結晶構造にとって後者の制限は重要です。

## MORPHOLOGY はどんな役に立つか?

Morphology は、粒形の研究と特定表面の成長率変更することの効果に関する考察の両方に役に立ちます。これは、成長をコントロールするテラーメイド添加物の効果を評価する一助となるでしょう。形状と縦横比について得られた情報は、パッキングやフローにおける問題、フィルタ目詰まり、その他の問題に非常に重要です。Morphology は、さらには粉剤の構成や多形性のような、その他の特性に対する洞察を提供します。

Morphology では、以下のことが可能です。

- 結晶構造から結晶特性を推測することで、形状に関する構造的な考察を行い、適切な成長面の解析を行う。
- 実験データへのインデックスができることで、予測された結晶成長と実験結果を関連付ける
- キーとなる成長面で重要な相互作用を識別することにより、テラーメイド添加物および溶剤の影響を考慮する
- 特定面の成長率をコントロールすることによる結晶成長への効果を洞察する
- 準安定多形構造の望ましい結晶化への本質的に重要なステップを踏む

## MORPHOLOGY の機能

### 設定

- 初期結晶構造は他から簡単に取り込むこともできますし、あるいは Materials Visualizer の Crystal Builder を使用して構築することができます。
- 様々な力場的・量子力学的な計算が、原子電荷および結晶構造の計算において利用可能であり、構造最適化を柔軟に行います。

- ・非対称ユニットに1つ以上の分子を含む結晶を考慮することができます。
- ・多数のデフォルト設定が可能であり、操作の単純化を実現します。上級ユーザは必要に応じて個々の計算パラメータを調節することができます。

### 計算特性

- ・結晶の分子構造から有機結晶<sup>7,8</sup>の形状を予測します。
- ・Growth Morphology 法か Equilibrium Morphology 法を使用して、結合原子の無限ネットワークのない無機システムの形状を予測することができます。また、BFDH 方法はすべての無機システムに適用することができます。
- ・Bravais-Friedel Donnay-Harker のジオメトリ規則が適切な成長面を決定するために使用されます。
- ・各面に対する相対的成長率を推定するために付着エネルギー計算が行われて、結晶の成長形状に帰結します。
- ・表面エネルギー計算は、結晶の総表面エネルギーを最小にするような形状、すなわち平衡形状を導きます。
- ・MS Forcite エンジンが完全に実装されており、2D Ewald サムにより、より正確なエネルギー計算が可能です。
- ・様々な結晶形状の属性を計算します。(相互面角、縦横比、表面積、体積)
- ・様々な結晶表面の属性を計算します。(多重度、Dhkl、表面積、エネルギー、極性、有効表面電荷、平面对中心の距離)
- ・すべての結晶表面あるいは安定表面のみについて、自動で劈開することができます。任意の基質厚さで原子表面モデルを生成することができます。

### ジョブの実行

- ・全ての Morphology ジョブはバックグラウンドで実行されるため、MS クライアントはその他の業務に自由に使用することができます。
- ・全ての Morphology ジョブはローカルまたはリモートコンピュータに投入することができます。

### 結果

- ・結晶形状と対応する結晶の分子構造は、単一の 3D 構造ファイルに格納されます。
- ・原子表面モデルを含む表面属性は、スタディテーブルに格納されます。
- ・形状属性はグリッド・ドキュメントに格納されます。
- ・パラメータ設定は、各計算のために自動的に保存されます。

### 解析

- ・結晶形状の 3D グラフィックイメージを表示します。
- ・結晶の分子構造はその外部形状で表示することができます。
- ・結晶面の透明度および色は変更することができます。
- ・各面の相対的成長率はインタラクティブに変更することができます。溶剤、添加剤および不純物の影響を分析できます。結晶面には、ミラーインデックスや比表面積のようなラベルを付けることができます。
- ・表面構造およびそれらの特性の分析は、スタディテーブルと呼ばれるスプレッドシートのような表で行われます。
- ・各表面構造は、スタディテーブルに埋め込まれており、それぞれ独立して見ることができ、様々な特性と共に表示することができます。
- ・スタディテーブル中の表面構造は、1つ以上の特性(例えば平面对中心の距離、付着エネルギー、表面エネルギー)によってソートすることができます。
- ・ユーザ定義された部分集合 (subset) をフィルターして、スタディテーブルから新しいテーブルへ抽出することができます。
- ・柔軟なグラフプロットで、互いに競合する特性のプロット、あるいは選択された部分集合をプロットできます。
- ・スタディテーブルやグリッド・ドキュメントは MS Word や Excel にコピーし、貼り付けることができます。
- ・結晶構造と結晶形状はビットマップ・ファイルにエクスポートし、さらに、グレイスケールまたはカラーの PostScript プリンターで印刷することができます。

## アプリケーション例

- 形状と縦横比についての知見を得ることが出来ます。これらは、プロセス・ハンドリング・フォーミュレーションにおけるパッキング、フロー問題、フィルタの目詰まり、および他の問題を理解するために不可欠です。
- 表面化学を考察して、テラーメイド添加剤、不純物および溶剤の影響を検討します。
- 粉末テキスチャーや高密度パッキングのような、その他の多くの問題に対する洞察力を提供します。
- ある結晶面はなぜ他の面より安定しているのか検討する。

Materials Studioに関する詳細については、下記URLを参照してください。

<http://accelrys.co.jp/products/materials-studio/>

## 参考文献

---

1. A. Bravais, Etudes Crystallographiques, Academie des Sciences, Paris (1913).
2. J.D.H. Donnay and D. Harker, Amer.Mineralogist, 22, 463 (1937).
3. Z. Berkovitch-Yellin, J. Am. Chem. Soc., 107, 8239 (1985).
4. R. Docherty, G. Clydesdale, K. J. Roberts, P. Bennema, J.Phys. D: Appl. Phys., 24, 89 (1991)
5. J.W. Gibbs, Collected Works, Longman, New York (1928).
6. G. Wulff, Z. Krystallogr., 34: 449 (1901).
7. R. Buller, M.L. Peterson, O. Almarsson, L. Leiserowitz, Cryst. Growth & Design, 2, 553-562 (2002).
8. A.Y. Lee, A. Ulman, A. Myerson, Langmuir, 18, 5886-5898 (2002).
9. P. Coveney and W. Humphries, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 92, 831-841 (1996).