アプリケーションノート　SMX027

rigaku.comで見る

SMX027 - 単結晶回折計XtaLAB Synergyによるマイクロ粉末回折測定

はじめに

粉末回折実験は、伝統的に専用の粉末回折計で行われます。これらは、比較的大量のサンプル(>>20mg)を使用することで設計されています。より大きな照射面積に焦点を当てたビームは、大面積の材料に照射することによって、サンプルのバルク性質を探査する。しかし、サンプルがマイクログラムしか入手できない場合、サンプルの体積が小さすぎて、標準的な粉末回折計を使用できません。特殊な光学系、およびサンプルホルダーを使用すれば粉末マイクロディフラクションが実行可能ですが、すべての実験室に装備されているわけではありません。リガクオックスフォード回折XtaLAB Synergyシステムで使用されるマイクロフォーカス高輝度X線源と高性能検出器により、微量サンプルからの回折データを専用の粉末回折計と同等に収集できます。
XtaLAB Synergyは、測定条件などにより、通常の粉末回折計から得られるデータより、高品質のデータを得ることもできます。吹付温度制御装置が装備されている場合、各温度での変化をソフトで制御することができます。
CrysAlisProソフトウェアは、粉末測定、処理、および評価に必要なすべてのプラグインが含まれています。CrysAlisProとXtaLAB Synergyを利用することで、単結晶から多結晶（粉末）までの測定を実験室系システムで容易に拡張することができます。
医薬品開発では、マイクログラムの粉末で測定する機会が多い典型的な使用例の1つです。したがって、本研究では、有効成分(API)の特性評価が取り上げられています。このような分析は、新しいAPIや機能材料の開発に関与する研究グループに適用することができます。

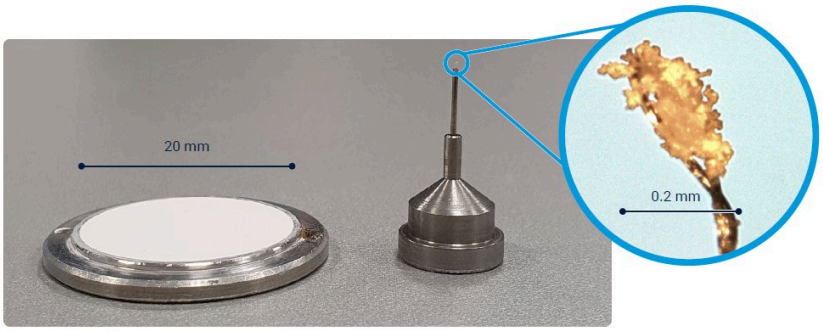

図1:Ø 0.2 mm単結晶マウント上のØ 20 mmサンプルホルダーと顕微鏡粉末サンプルの標準粉末サンプル

XtaLAB Synergy-S(Cu/Mo)システムを用いた有機APIの迅速な相同定

有機多結晶材料の位相同定は、高輝度のPhotonJet Cu Kα マイクロフォーカス源とHyPix 6000検出器を搭載したXtaLAB Synergy-Sを用いると、時間のかかるサンプル調製や取り付け技術なしに、数分で達実施することができます(図2および3)。

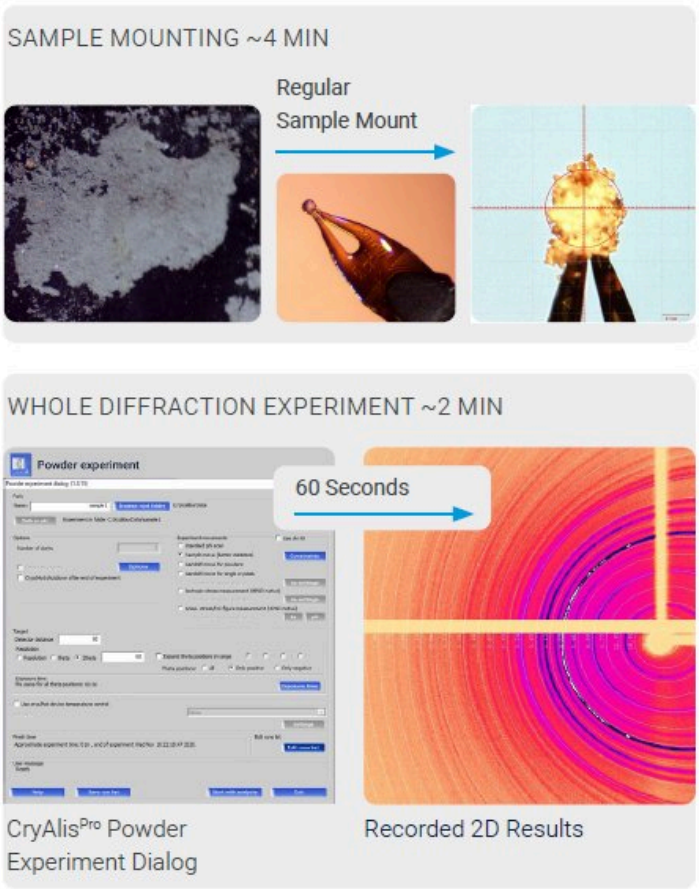

図2:XtaLAB Synergy-S(Cu/Mo)とCrysAlis^{Pro}を使用したマイクロ粉末測定のワークフロー

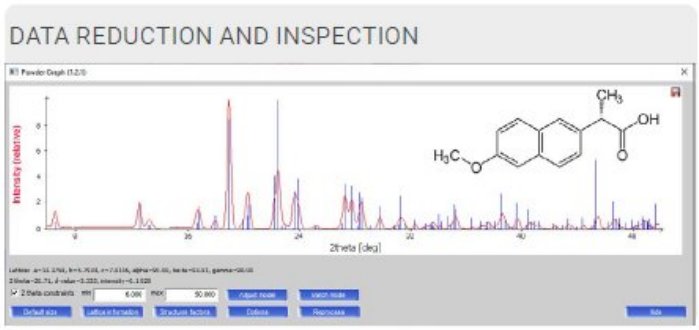

図3:CrysAlis^{Pro}のPDF4-Organics entry 20642110に基づいて計算された粉末パターン（青）と、ナプロキセンの1D実験回折パターン（赤）の重ね描き

サンプル調製の容易さ

Preparation of powder samples on single-crystal mounts is very easy and straight forward. Using a drop of oil, the powder sample sticks to the loops. Alternatively, quartz or Kapton® capillaries can be used as shown in Figure 4. The samples can be mounted on magnetic bases or standard mounts and easily centered in the beam, just like a single crystal.

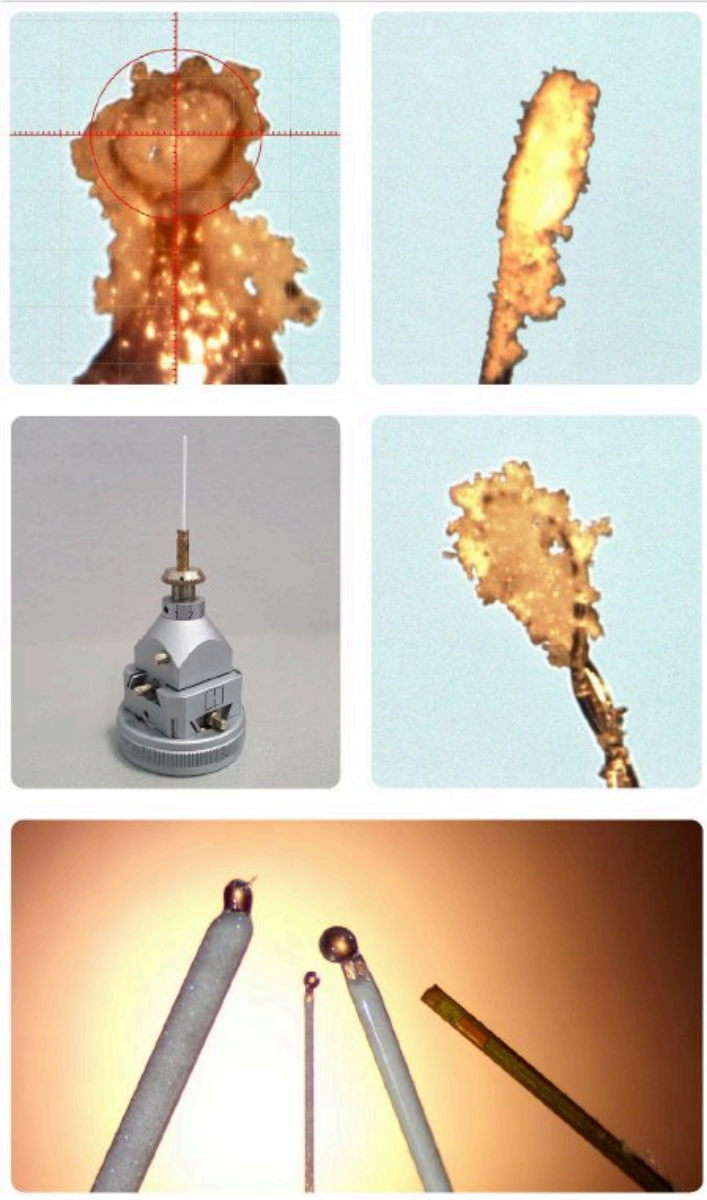

図4:カプトン®とナイロンループ、クォーツとカプトン®キャピラリーの粉末サンプル

リガクのHyPix技術の優位性

XtaLAB Synergyシステムは、リガクHyPix6000検出器を標準装備しています。ハイブリッドX線光子計数(HPC)検出器は、専用の粉末回折計、例えばSmartLab(図5)のハイエンドと考えられています。高ダイナミックレンジ、単光子感度、優れた空間分解能、ゼロノイズ、単一ピクセルのポイントスプレッド機能などの利点は、粉末および薄層XRDによって十分に証明されています。

図 5: HPC 技術を使用した XtaLAB シナジーの HyPix-Arc 150° とSmartLab の HyPix-3000

連続的な変数ダイバージェンス制御によりピーク解像度が向上

マイクロフォーカスX線源は、設計上、収束ビームを使用して、流束密度を高めます。これは、ビームがサンプルの後に発散することを意味し、望ましくない場合があります。HyPix6000検出器は、短い検出器距離での迅速な位相識別に適した優れた空間分解能を有するが、複雑な混合物または低対称材料のために、ピークのオーバーラップをもたらす可能性がある。長い検出器距離は、解像度を向上させる可能性がありますが、成功が限られています。PhotonJet Cuソースは、オプションとして発散制御スリットを装備することができます。CrysAlis^{Pro}の可変スリット制御を使用すると、ダイバージェンスを1 mRadまで調整することができ、図6に示すようにピーク形状とデータ品質を大幅に改善することができます。

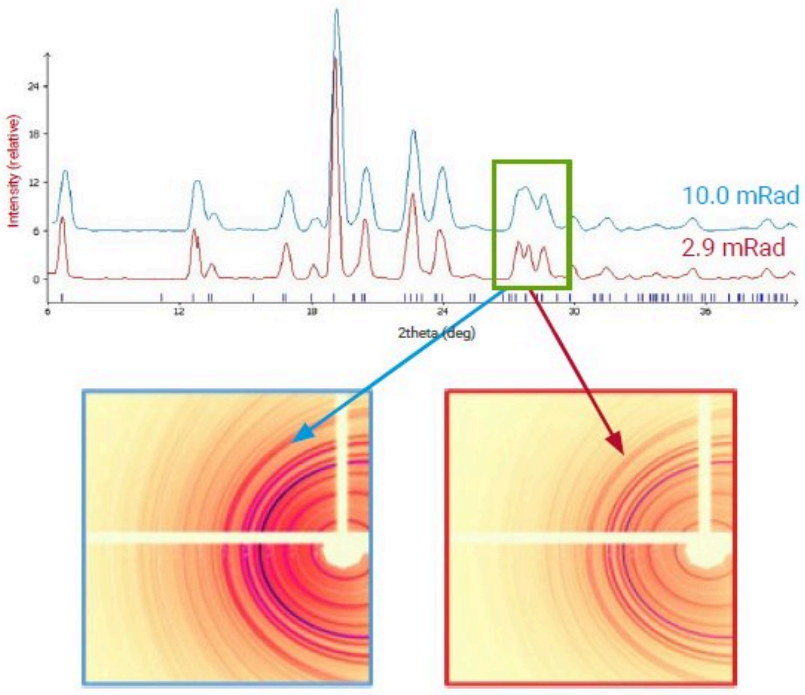

図6:ビーム発散制御により、ピーク解像度が向上する。低い発散角を使用すると、制御無しのビーム(青)のように広いピーク幅が、二つのピークに分裂して観測される(赤)

サンプル品質の問題に対するハードウェアソリューション

粉末の測定と分析には、適したサンプル調製が不可欠です。結晶子方位の適切なサンプル粉砕とランダム化は、小さなサンプルにとってさらに重要です。しかし、いくつかの有機材料の場合は、粉砕は、アモルファス化につながるなど困難です。
サンプルの配向性の影響を最小限に抑えるために、ガンドルフィ法はXtaLAB Synergyユニバーサルゴニオメーターで簡単に適用することができます。

ガンドルフィ測定によるデータ収集は、phiとオメガの両方の円を同時に駆動することにより、ビーム内のサンプルの向きをランダム化します。必要に応じて、別の κ 設定でスキャンを繰り返すことができます。可能なスキャンとデータ統合の計算は、CrysAlis^{Pro}ソフトウェアによって自動的に行われます。この手順の例は、図7に示します。

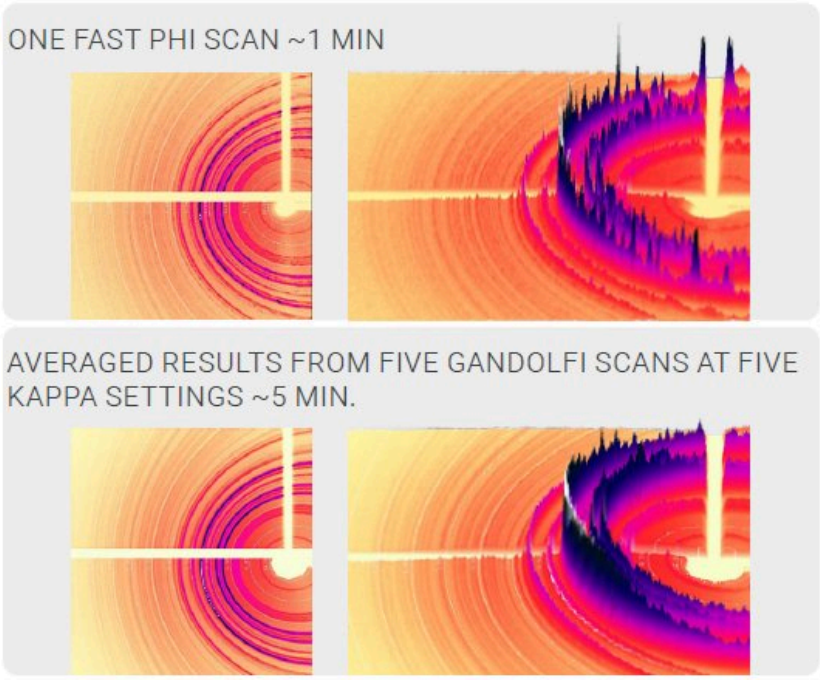

図7:フルフェナミック酸サンプルに対するガンドルフィ測定の結果（XtaLAB Synergy-S(Cu/Mo)、検出器距離 60 mm、露光時間 60 s （1 スキャンあたり）

CrysAlis^{Pro}のソフトウェアの利点

ユーザーからの要望に対して、絶え間ない改善により、CrysAlisProに専用の粉末データ処理ツールが開発され、組み込まれました。これらのツールは、2D 回折画像から高品質な 1D 粉末回折パターンを作成することを可能にします。このアルゴリズムは、計測器モデルの調整、バックグラウンドの除去、ベースライン補正オプション、パターン抽出の複数のモードを提供します。既知の粉末パターンの定性機能は、構造因子を用いた定性機能として、ソフトウェア内に実装されています。

新しい相、あるいは単なる混合物?

サンプルを素早くスクリーニングすると、期待されるパターンの横に別のピークがあることが明らかになった(図8)。CrysAlis^{Pro}を用いて、混在すると予想される物質の予測マーカーを重ね合わせ、その存在を迅速に確認することができます。図9の同じ混合物の拡張測定は、専用プログラムでRietveld法での精密化も可能にします。

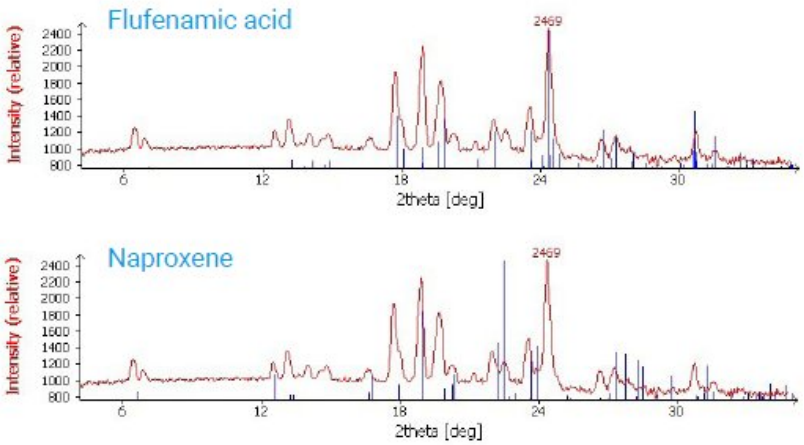

図8:フルフェナミック酸-ナプロキセン混合物のスクリーニング結果

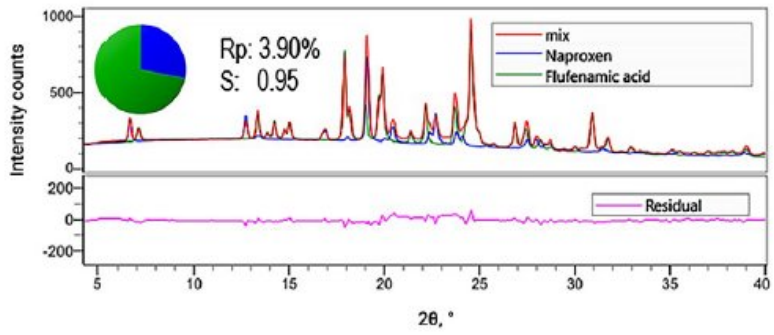

図9: Rietveld法での精密化結果

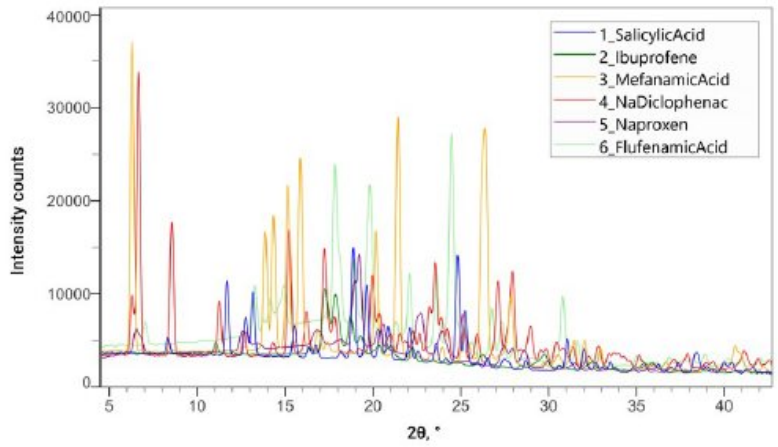

図10:　6つのAPIをXtaLAB Synergy-S Cuでスクリーニング

XtaLAB Synergyシステムを使用するその他の利点

- ビデオカメラを使用した迅速かつ簡単なサンプルセンタリング
- 既存のクライオデバイスによる可変温度測定
- HyPix検出器によるXRF抑制。
- DWまたはデュアルソースシステムを利用して、使用するX線源を簡便に切り替えます。
- XtalCheck-Sを使用して自動粉体スクリーニングを行い、汎用性の高いゴニオメーターと光子計検出器によるPDF分析を可能にします。

まとめ

XtaLAB Synergyは、極めて少量の有機API材料からその粉末データを収集するための優れた機器です。XtaLAB SynergyとCrysAlisProは混合物および新しい結晶相の迅速な識別が可能です。

おすすめの製品

XtaLAB Synergy-S

超高速・超高精度 単結晶 X 線構造解析装置 *XtaLAB Synergy-S*
高輝度マイクロフォーカス封入管線源を搭載し、回折データを精度よく、迅速かつ効率的に収集可能なX線構造解析装置。