

水酸アパタイトおよび炭酸水酸アパタイトの結晶構造と電子密度分布 Crystal structure and electron density distributions of hydroxyapatite and carbonated hydroxyapatite

久保直幸¹, 八島正知², 米原幸彦¹, 藤森宏高³, 井奥洪二⁴, 上高原理暢⁵, 朴運炅⁵

¹ 東京工業大学大学院 総合理工学研究科 〒226-8502 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259

² 東京工業大学大学院 理工学研究科 〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1

³ 山口大学大学院 理工学研究科 〒755-8611 山口県宇部市常盤台 2-16-1

⁴ 慶応義塾大学大学院 経済学研究科 〒223-8521 神奈川県 横浜市港北区日吉 4-1-1

⁵ 東北大学大学院 環境科学研究科 〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-20

1 はじめに

水酸アパタイト($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$: HAp)と炭酸水酸アパタイト(CO_3HAp)は骨と歯の主要無機化合物であり、生体親和性から人工骨や人工歯根として活発な臨床的応用研究が行われている。またプロトン伝導性を示し、 CO_3HAp のプロトン伝導性はHApより高い。化学結合はHApと CO_3HAp の特性を理解するのに重要であり、電子密度解析は化学結合を議論するのに大切な役割を果たす。しかし、電子密度を研究した報告は少ない(著者ら *J. Phys. Chem. C*, **115**, 25077-25087 (2011))。また燃料電池が動作する高温で結晶構造を研究することは大事である。そのため本研究では高角度分解能放射光粉末回折データにより化学量論組成($\text{Ca}/\text{P}=5/3$)のHApと炭酸を5.1wt%含むAB型 CO_3HAp の高温における結晶構造および電子密度分布を研究した。

2 実験

化学量論組成の水酸アパタイトと炭酸を5.1wt%含んだ炭酸水酸アパタイトを用いPFのBL-4B2に設置された多連装粉末回折計により放射光粉末回折測定を行った。測定した温度は水酸アパタイトでは673 Kと923 K, 炭酸水酸アパタイトでは673 Kであった。得られたデータを、リートベルト法(RIETAN-FP)、最大エントロピー法(MEM, PRIMA)により解析した。また、得られた結晶学パラメーターを初期値に用いて密度汎関数理論(DFT)計算により原子位置を最適化し、価電子密度分布を調べた。

3 結果および考察

放射光粉末回折データのリートベルト解析は化学量論組成のHApとAB型 CO_3HAp は673 Kで六方晶系 $P6_3/m$ を示した(Fig.1)。673 KでHApの信頼度因子は、 $R_{\text{wp}}=6.06\%$, $R_1=4.40\%$, $R_F=3.75\%$ および $\text{GOF}=1.530$ であった。格子定数は $a=9.47907(2)$, $c=6.91842(1)$ であった。923Kでの信頼度因子は、 $R_{\text{wp}}=6.38\%$, $R_1=4.90\%$, $R_F=5.48\%$ および $\text{GOF}=1.454$ であった。格子定数は $a=9.51486(5)$ Å, $c=6.94378(3)$ Å であった。 CO_3HAp の673 Kでの信頼度因子は、 $R_{\text{wp}}=7.49\%$, $R_1=3.67\%$, $R_F=2.76\%$ および $\text{GOF}=1.271$ であった。格子定数は $a=9.4764(4)$ Å, $c=6.91565(19)$

Å であった。MEM電子密度図は、HApと CO_3HAp の両方においてP-Oは共有結合性を持ち、Ca-O結合がよりイオン性であることが分かった。 CO_3HAp においては CO_3 のOの存在による電子密度分布の広がりを確認した。これらの結果はDFT価電子密度分布と定性的に一致した。またHApにおいて673 Kに比べて923Kの電子密度分布の方が大きく広がることを確認した(Fig. 2)。

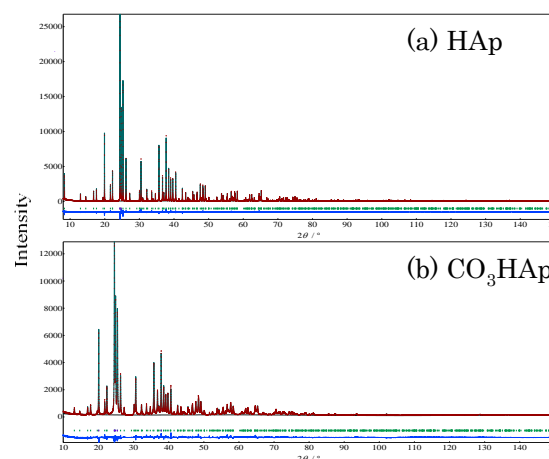


Fig.1 Rietveld patterns for synchrotron X-ray diffraction data of (a) HAp and (b) CO_3HAp at 673 K.

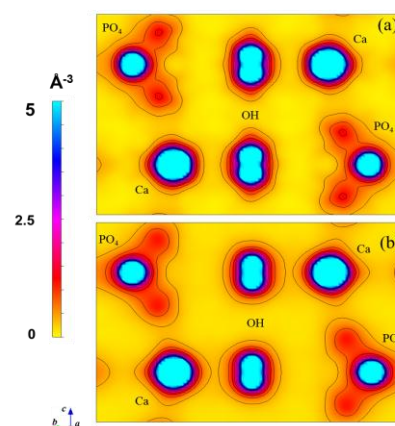


Fig.2 Electron density distributions on the (010) plane of HAp with black contours in the range from 0.0 to 5.0 \AA^{-3} (0.4 \AA^{-3} step) at (a) 673 K and (b) 923 K.

* yashima+@+cms.titech.ac.jp