

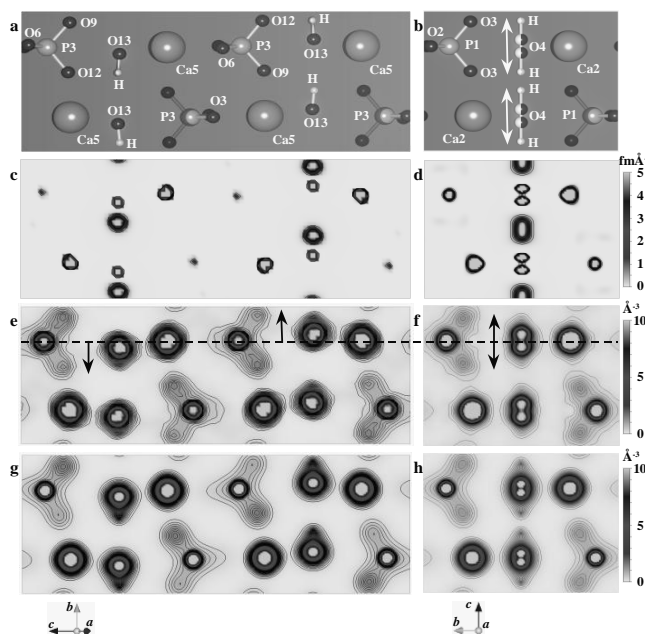
# 水酸アパタイトの結晶構造と電子密度分布

## Crystal structure and electron-density distribution of hydroxyapatite

久保直幸<sup>1</sup>、尾本和樹<sup>1</sup>、米原幸彦<sup>1</sup>、八島正知<sup>1,2</sup>、藤森宏高<sup>3</sup>  
 1 東工大・院総理工、2 東工大・院理工、3 山口大・院理工

水酸アパタイト( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ : HAp)は骨および歯の主要な無機化合物であり、生体親和性を有する。化学量論組成( $\text{Ca}/\text{P}=5/3$ )の HAp は約 480 K で単斜から六方相に転移する。本研究では室温および高温で測定した単斜および六方 HAp の放射光・中性子粉末回折により HAp の結晶構造と電子・核密度を解析した。放射光回折測定を KEK の PF の BL-4B<sub>2</sub> の多連装粉末回折計により、中性子回折測定を JAEA の JRR-3M の HERMES により実施した。本研究の一部は *J. Phys. Chem. C*, **115** (2011) 25077-2508 に出版された。

化学量論組成の HAp は 298 K において単斜晶系  $P2_1/c$  を有し、673 K では六方晶系  $P6_3/m$  を有することが確認された。Fig.1 に 298 K と 673 K における精密化した結晶構造(a,b)、核密度分布(c,d)、実験電子密度分布(e,f)を示す。P-O 間と O-H 間の共有結合、Ca-O 間のイオン結合および P から O 原子への電荷移動と H から O 原子への電荷移動が確認された。高温六方 HAp では OH がミラー面(Fig.1 (e,f)の破線)に対して上下に等確率で存在するのに対して、低温単斜 HAp では OH は上向きまたは下向きに配向している。また、単斜 HAp では  $bc$  面に対する  $\text{PO}_4$  の傾き ( $2.39(2)^\circ$ ) が観察された。六方相では傾きと回転が無い。OH の O の占有状態に着目すると、単斜 HAp では  $c$  軸に沿った O の原子座標は  $y(\text{O}13)=0.8023(3)$  で、ミラー面の上下どちらか一箇所のみを占有している。一方、六方 HAp では、OH の O の位置はミラー面の上下に等確率で存在し、各サイトを  $1/2$  で占有する。六方→単斜相転移は、OH の占有と配向の規則化ならびに  $\text{PO}_4$  四面体の回転により誘起されることが示された。



**Fig.1** Chemical bonding, electron densities and structure of monoclinic and hexagonal hydroxyapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . **a** and **b** are crystal structures at (a) 298 and (b) 673 K. **c** and **d** are experimental nuclear density distributions at (c) 298 and (d) 673 K. **e** and **f** are experimental electron density distributions at (e) 298 and (f) 673 K). **g** and **h** are theoretical electron density distributions. (**a,c,e,g** :  $P2_1/c$ , **b,d,f,h** :  $P6_3/m$ )