

超高分解能放射光粉末回折による α -TCP の結晶構造の研究

A Study of Crystal Structure of α -TCP through Ultra-High-Resolution Synchrotron Powder Diffraction

川池洋一、八島正知、田中雅彦*

Yoichi Kawaike, Masatomo Yashima, Masahiko Tanaka*

東京工業大学、物質・材料研究機構*

Tokyo Institute of Technology, National Institute for Materials Science*

α 型リン酸三カルシウム (TCP) の単位胞パラメーターを高分解能粉末回折とリートベルト法により研究した。回折実験は SPring-8 の BL15XU 実験ステーションにおいて、29 °C で実施した。 α -TCP の精密な格子定数が $a=12.87271(9)$, $b=27.28034(8)$, $c=15.21275(12)$ Å, $\alpha=\gamma=90$ deg., $\beta=126.2078(4)$ deg. のように得られた。 α -TCP の計算密度 (2.8677 g/cm³) は β -TCP の密度より低かった。これは α -TCP が β -TCP よりゆるい構造を有していることを示している。

Unit-cell parameters of the α -tricalcium phosphate (TCP) were investigated using high-resolution synchrotron powder diffraction and the Rietveld method. The diffraction experiment was conducted at 29 °C at the BL15XU experimental station of SPring-8, Japan. Precise unit-cell parameters of the α -TCP were obtained, $a=12.87271(9)$, $b=27.28034(8)$, $c=15.21275(12)$ Å, $\alpha=\gamma=90$ deg. and $\beta=126.2078(4)$ deg. Calculated density of α -TCP (2.8677 g/cm³) is smaller than that of β -TCP, indicating the *looser* structure of α -TCP.

りん酸三カルシウム [TCP: Ca₃(PO₄)₂] はバイオマテリアルとしての優れた特性を持ち [1-4]、また光学特性を示すことなどから [5]、生物学者、鉱物学者、無機や工業化学の研究者にとって非常に注目すべき材料である。単位胞パラメータは物理や化学、材料科学や工業にとって重要である。 α -TCP の X 線粉末回折プロファイルは文献で紹介されている。しかし α -TCP はその持つ結晶構造の複雑さのためか、単位胞パラメータを決定する報告は非常に少ない。実際、反射の重なりが多く、

ピーク位置を決定することが難しい。実験の前に私たちは実験室系の X 線回折装置から得たデータをリートベルト解析することによって格子定数を決定したが、精密化したパラメータは正確ではなかった。この研究の目的は SPring-8 の実験ステーション BL15XU に設置された高分解能放射光粉末回折によって、より正確な格子定数を決定することである。

高純度の α -TCP は CaHPO₄ と CaCO₃ [6] を固相反応させることによって得られた。放射光粉末回折実験は SPring-8 のビームライン

15XUに備えられた高分解能回折計を用いて空气中29度で行った[7]。Si (111)のモノクロメータを使用して波長0.635920(5) ÅのX線を得た。 α -TCPの単位胞パラメータはコンピュータプログラムRIETAN-2000[8]を用いたリートベルト解析によって精密化された。

図1は放射光と実験室系のX線回折計によって測定したX線回折プロファイルである。実験室系の装置と比較して、放射光回折プロファイルはより幅の狭いプロファイルとなり、より高い分解能を誇る。さらに、放射光のプロファイルは $K_{\alpha 1}$ と $K_{\alpha 2}$ を含まず、1つの反射に対して単一のピークを持つ。このように、放射光粉末回折は実験室系では1つに見えたピークを-262、-331と、161反射の3つのピークに分解し、より精度の高い単位胞パラメータを求めることを可能にした。ピークの半価全幅は0.0096 deg. ($2\theta = 2.978$ deg.) から0.230 deg. ($2\theta = 41$ deg.)であった。それに対応する

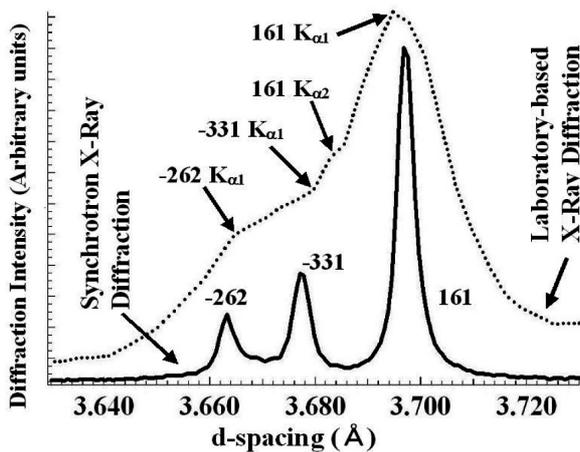


図1. 室温で測定した α -TCPのX線粉末回折プロファイル(XRPD)。実線と点線はそれぞれ放射光を用いたときと実験室系X線回折装置を使用したときのXRPDである。横軸のd-spacingは放射光の波長0.63592 Åと、実験室系X線装置の波長1.5405 Åからブラッグ反射の式 $\lambda = 2d \sin \theta$ を用いて得られた値である。

$\delta d/d$ は0.00108 ($2\theta = 41$ deg.)から0.00645 ($2\theta = 2.978$ deg.)の値をとった。

図2は29度で測定した放射光粉末回折プロファイルのリートベルト解析結果である。 α -TCPの構造精密化は単斜晶の空間群 $P2_1/a$ を仮定して行った。文献[9]で報告された構造パラメータをリートベルト解析の初期値として解析した。解析の信頼度因子は $R_{wp} = 9.39\%$, $R_p = 7.24\%$, $S = 1.95$, $R_1 = 5.08\%$ and $R_f = 2.76\%$ となった。計算強度は測定したデータとよく一致した(図2)。リートベルト解析から得られた単位胞パラメータは $a = 12.87271(9)$, $b = 27.28034(8)$, $c = 15.21275(12)$ Å, $\alpha = \gamma = 90$ deg, $\beta = 126.2078(4)$ degであった。これらの値は単結晶で求められた値とよく一致する($a = 12.887(2)$; $b = 27.280(4)$, $c = 15.219(2)$, $\alpha = \gamma = 90$ deg. $\beta = 126.20(1)$ deg. [9])。ここで求めた単位胞パラメータはより正確で、その推定された誤差も(± 0.0001 Å and ± 0.0005 deg.)文献値の値よりもより小さい。($\pm 0.002 \sim \pm 0.009$ Å and ± 0.02 to ± 0.1 deg.) [6, 9, 10, 11]. 本研究で求めた正確な単位胞パラ

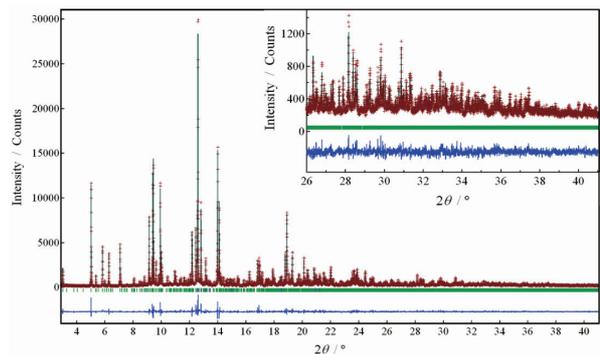


図2. 29度で測定した α -TCPの放射光粉末回折から得られたデータのリートベルト解析結果。実線は計算強度であり、プロットは測定した強度である。短い縦線は取りうるブラッグ反射の位置を示す。観測した値と測定した値との誤差はプロファイルの下に示す。

メータは回折計の高い角度分解能に起因している。

精密化した α -TCP の単位胞体積は $4270.67(6) \text{ \AA}^3$ で密度は 2.8945 g/cm^3 である。 α -TCP の密度 (2.8945 g/cm^3) は低温相である β -TCP (3.0487 g/cm^3 [12]) の体積よりも小さく、これは α -TCP が β -TCP よりもゆるい結晶構造を持つことを示している。これは α -TCP が TCP の高温相の構造であることと一致している [3, 9]。

References

- [1] A. Bigi, L. Compostella, A. M. Fichera, E. Foresti, M. Gazzano, A. Ripamonti, N. Roveri, “Structural and Chemical Characterization of Inorganic Deposits in Calcified Human Mitral Valve,” *J. Inorg. Biochem.*, **34** [2] 75-82 (1988).
- [2] R. A. Young, W. E. Brown, in: G. W. Nancollas, E. D., Dahlem Kongerenzen (Ed.), “Biological Mineralization and Demineralization,” *Springer-Verlag, Berlin*, **1** [1] 101-141 1982
- [3] J. C. Elliot, “Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates,” *Elsevier, Amsterdam*, 295-298 1994
- [4] A. Makishima, H. Aoki in: T. Yamagushi, H. Yanagida, (Ed.), *Bioceramics*, Giho-do Pub. Co., Tokyo, 1984, p. 28.
- [5] J. F. Sarver, M. V. Hoffman, F. A. Hummel, “Phase Equilibria and Tin-Activated Luminescence in Strontium Orthophosphate Systems,” *J. Electrochem., Soc.* **108** [12] 1103-1110 (1961).
- [6] M. Yashima and A. Sakai, “High-temperature neutron powder diffraction study of the structural phase transition between α and α' phases in tricalcium phosphate $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$,” *Chem. Phys. Lett.*, **372** [5-6] 779-783 (2003).
- [7] T. Ikeda, A. Nisawa, M. Okui, N. Yagi, H. Yoshikawa and S. Fukushima, “High-resolution and high-intensity powder diffractometer at BL15XU in SPring-8,” *J. Synchrotron Rad.* **10** [6] 424-429 (2003).
- [8] F. Izumi and T. Ikeda, “Rietveld-Analysis Program RIETAN-98 and Its Applications to Zeolites,” *Mater. Sci. Forum*, **321-324** [1] 198-203 (2000).
- [9] M. Mathew, L. W. Schroeder, B. Dickens, E. W. Brown, “The Crystal Structure of α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$,” *Acta Cryst.* **B33** [5] 1325-1332 (1977).
- [10] A. A. Belik, F. Izumi, S. Y. Stefanovich, A. P. Malakho, B. I. Lazoryak, I. A. Leonidov, O.N.Leonidova and S. A. Davydov, “Polar and Centrosymmetric Phases in Solid Solutions $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x(\text{PO}_4)_2$ ($0 \leq x \leq 16/7$),” *Chem. Mater.* **14** [7] 3197-3205 (2002).
- [11] J. W. Reid, A. Pietak, M. Sayer, D. Dunfield and T. J. N. Smith, “Phase formation and evolution in the silicon substituted tricalcium phosphate / apatite system,” *Biomater.* **26** [16] 2887 (2005).
- [12] M. Yashima, A. Sakai, T. Kamiyama and A. Hoshikawa, “Crystal structure analysis of b-tricalcium phosphate $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ by neutron powder diffraction,” *J. Sol. St. Chem.* **175** 272-277 (2003).

論文発表状況・特許状況

これらの結果は *J. Am. Ceram. Soc* に発刊する予定である。