

Hydroxyapatite 表面における活性酸素種及び H₂O 欠陥に関する理論的研究

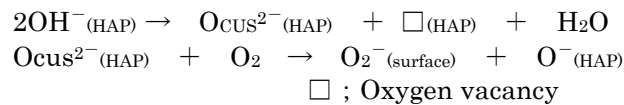
(材料設計) 横立 唯

1. 緒言

Hydroxyapatite (HAP, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) は機械的性質にすぐれており、その高い生体適応性から生物学的、医療材料として盛んに研究が行われている。さらに、医学的、生物学的利用のみならず、有害物質の分解に有効な機能性触媒やエレクトロニクス材料など、多様な可能性も秘めた無機材料である。HAP には様々な金属の添加により、光学的性質の改質や磁性を持たせるなどの高機能性材料の開発が可能である。また、HAP には分子の吸着や pH 変化、表面の熱処理、UV 照射などにより、点欠陥が生じる。この点欠陥は、様々な触媒の活性点や電子トラップサイトとして働くと考えられ、高機能触媒やエレクトロニクス材料の開発を考える上で非常に重要である。

HAP を真空中 973K で熱し、続いて室温下で酸素処理することにより活性酸素種 O₂⁻が生成する。DFT 計算を用いた先行研究結果から、まず表面に H₂O 欠陥が生じ、その後の酸素処理により活性酸素種が生成する機構 (Scheme 1) が解明された。この活性酸素種は部分酸化触媒の

Scheme 1



活性サイトとして有効であると考えられる。また、この熱処理の過程で生じる H₂O 欠陥サイトには空軌道 (LUMO) が局在することがわかり、このサイトは電子トラップサイトとして働くことが予想される。本研究では活性酸素種による部分酸化触媒メカニズムの解明と金属置換による H₂O 欠陥サイトの構造と電子状態変化について検討を行った。

2. 計算方法

計算モデルには、Fig. 1 に示すようなクラスターモデルを用いた。DFT 計算では交換相関項に B3LYP を使い、基底関数は、Ca、Mg、Sr、P に LANL2DZ、O(PO₄)、H(cap)には 3-21G、O(OH)、H(OH)には 6-31G(d,p) を使用し、propylene を構成する C、H には 6-31G(d,p)を用いて計算した。

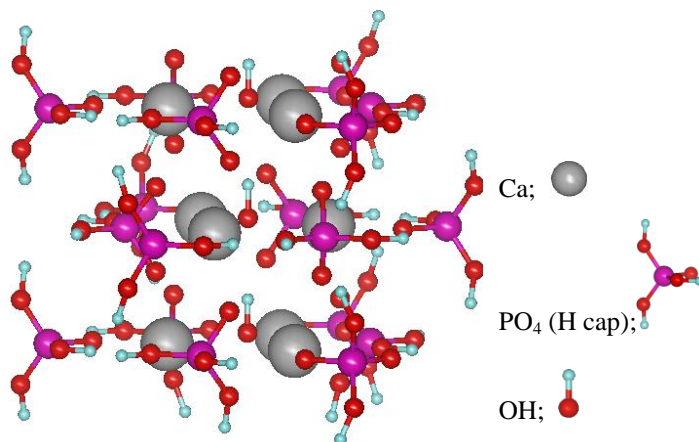


Fig. 1. Cluster model for HAP.

3. 結果と考察

3-1. H₂O 欠陥サイトに存在する活性酸素種による propylene の部分酸化反応

H₂O 欠陥サイトに存在する活性酸素種による部分酸化触媒能について調べるため、propylene の部分酸化触媒メカニズムについて調べた。propylene の部分酸化により得られる propylene oxide は、反応性に富むエポキシ基を有するため、さまざまな物質の原料として工業的に有用な化合物である。先行研究では、活性酸素種上へ propylene が接近するパスにおいて、propylene の平面性を固定したために propylene oxide の生成は得られなかった。本研究では表面接近に伴い、propylene の C=C 結合部にある sp² 炭素は sp³ 炭素へ変化することを考慮に入れたパスを仮定した。その結果、propylene は表面で活性酸素種と反応し、propylene oxide を生成することがわかった。現在、遷移状態を探索中である。

3-2. 金属置換による H₂O 欠陥サイトの状態変化

活性酸素種生成に最も影響を与えると予想できる 1 層目の Ca を置換サイトとして選択し、同じアルカリ土類金属である Mg、Sr を置換した。Ca を 1 つ及び 3 つの金属 M で置換した。置換する原子及び原子の数の異なる 1MHAP (M=Mg)、3MHAP (M=Mg or Sr) をモデルとした。それぞれモデルに対して、表面から H₂O を取り除いた H₂O 欠陥モデル (D-1MHAP (M=Mg), D-3MHAP (M=Mg or Sr)) を用いた。

電荷解析及び構造緩和の比較から、静電相互作用や下層の OH 基との水素結合により 2 層目の O 原子の位置が変化することがわかった。例えば、電荷の高い Sr 原子は 2 層目の O 原子との相互作用が強く、O 原子が上層の Sr triangle へと引き寄せられるように移動した (Table 1)。また分子軌道を解析したところ、すべての H₂O 欠陥モデルにおいて、LUMO が欠陥サイトに局在化していた。しかし、D-3SrHAP では LUMO のみでなく、HOMO も H₂O 欠陥サイトに局在していた。よって、電子トラップサイトとしての機能は低下していると予想される。一方で、D-3MgHAP では HOMO-LUMO gap の低下が見られ、電子トラップサイトとしての機能向上が期待される。

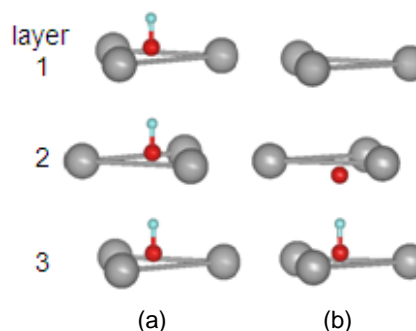


Fig. 2. OH channel structures (a) before, and (b) after H₂O defect formation.

Table 1. Net atomic charges and distances (R) between the center of Ca triangle and oxygen of the second layer in OH channel.

models	net atomic charges		R ^{a)} / Å
	metals of the 1st layer	oxygen of the 2nd layer	
3SrHAP	1.69	-1.38	0.25
HAP	1.65	-1.39	0.24
3MgHAP	1.50	-1.40	0.20
D-3SrHAP	1.49	-1.60	0.10
D-HAP	1.39	-1.61	-0.11
D-3MgHAP	1.19	-1.63	-0.30

^{a)} The center of Ca triangle of the second layer in OH channel is defined as the origin of coordinate axis. The positive and negative numbers of R mean that the oxygen atoms are located above and below the Ca triangle of the second layer, respectively.