

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 14047 号
------	---------------

氏 名 齋藤 達志

### 論 文 題 目

第一原理計算に基づくアパタイト様リン酸カルシウム中の結晶欠陥の解析

(First-principles based analyses of defects in apatitic calcium orthophosphates)

### 論文審査担当者

主査	名古屋大学	工学研究科	教授	松永 克志
委員	名古屋大学	未来材料・システム研究所	教授	白石 賢二
委員	名古屋大学	工学研究科	講師	横井 達矢
委員	京都大学	工学研究科	准教授	豊浦 和明

## 論文審査の結果の要旨

齋藤達志君提出の論文「第一原理計算に基づくアパタイト様リン酸カルシウム中の結晶欠陥の解析」は、生体内硬組織に含まれるヒドロキシアパタイトに類似したリン酸カルシウム結晶における点欠陥、表面、界面の電子・原子レベル構造と材料物性との関係を、第一原理計算をベースとした計算解析により明らかにしている。各章の概要は以下の通りである。

第1章では、序論として、アパタイト様リン酸カルシウムであるヒドロキシアパタイト (HAp,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) やリン酸八カルシウム(OCP,  $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )について、それらの結晶構造や基礎物性について述べている。さらに本研究の目的となる、HApやOCP中の結晶欠陥およびそれらと生体材料機能との関係に関する既往報告をまとめている。本研究で用いた計算手法の概略についても述べている。

第2章では、内因性点欠陥であるCa空孔がHApの二価陽イオン( $\text{M}^{2+}$ )交換能に及ぼす効果に関する系統的な解析結果について述べている。Ca空孔を含むHApでは、Ca空孔を含まないHApと比べて、様々な種類の $\text{M}^{2+}$ に対してその置換固溶エネルギーが低くなり、 $\text{M}^{2+}$ の置換固溶が促進されることを明らかにした。その機構として、Ca空孔の存在により結晶の対称性が低下する結果、大小様々な平均Ca-O結合長を持つCaサイトが形成されるため、 $\text{M}^{2+}$ はそのイオンサイズに応じた大きさのCaサイトに置換し安定化されたためであることを明らかにした。

第3章では、外因性点欠陥である炭酸イオン ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) がHApの二価陽イオン( $\text{M}^{2+}$ )交換能に及ぼす効果に関する系統的な解析結果について述べている。 $\text{CO}_3^{2-}$ を含むHApでは、 $\text{CO}_3^{2-}$ を含まないHApと比べて、様々な種類の $\text{M}^{2+}$ に対してその置換固溶エネルギーが低くなり、 $\text{M}^{2+}$ の置換固溶が促進されることを明らかにした。この機構は、Ca空孔の存在による $\text{M}^{2+}$ の置換固溶促進と同様に、大小様々な平均Ca-O結合長を持つCaサイトが形成されるためであることを明らかにした。生体アパタイト結晶に必須である $\text{CO}_3^{2-}$ の役割を示す重要な知見である。

第4章では、六方晶HAp結晶が持つ異方的な表面荷電状態の起源を電子・原子レベルから解明した結果について述べている。陰溶媒モデルを用いて水溶液と接するHAp表面をモデル化し、表面エネルギーの定量的解析から熱力学的に安定な表面終端構造を明らかにした。さらに電気化学的関係式を適用することで等電点の算出を行い、実験で用いられる中性近辺のpH領域では、{0001}面が負に、{10-10}面は正に帯電することを明らかにした。この結果は、実験による既往報告ともよく一致した結果であり、本計算手法の有用性を示している。

第5章では、OCPにおけるアパタイト層と有機分子が形成する界面の原子レベル構造と安定性の関係を解明した結果について述べている。有機分子としてコハク酸を対象とし、OCPに挿入されたコハク酸分子の最安定構造を、第一原理計算とバイズ最適化を組み合わせることにより効率的に求めることに成功した。また既往報告による提案構造が安定でないことを指摘し、その理由がコハク酸のカルボキシ基や $\text{H}_2\text{O}$ 分子とOCPのCaイオンとの結合状態の差によって説明できることを示した。リン酸カルシウムと有機分子の複合化メカニズムに関する重要な知見である。

第6章では、本研究の結論を与えている。

以上のように本論文では、生体材料として有用なアパタイト様リン酸カルシウム結晶における各種結晶欠陥の電子・原子レベル構造と材料物性との関係を明らかにしている。これらの評価方法並びに得られた結果は、次世代のリン酸カルシウム系生体セラミックスの設計を実現するために重要であり、工学の発展に寄与するところが大きいと判断できる。よって、本論文の提出者である齋藤達志君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。