

水に溶けたラジウムを分子レベルで初観測

山口 瑛子*1
Yamaguchi Akiko

奥村 雅彦*1
Okumura Masahiko

高橋 嘉夫*2
Takahashi Yoshio

1. はじめに

ラジウム (Ra) は 1898 年にキュリー夫妻が発見した放射性元素である。キュリー夫妻は 1903 年にベクレルと共にノーベル物理学賞を受賞し、更に 1911 年にはキュリー夫人 (Marie Curie) が単独で、Ra とポロニウム (Po) の発見や Ra の単離等の功績によりノーベル化学賞を受賞した。20 世紀初頭には、Ra が健康や美容の万能薬であるとしてもはやされ、更に Ra が放出する α 線が硫化亜鉛の蛍光を刺激する性質を利用し、時計の文字盤を暗闇で光らせる夜光塗料としても利用された。これらは、Ra の強い放射能による健康被害を引き起こした。特に時計の文字盤に Ra の夜光塗料を塗布する工場では、塗布する際に筆を舐めて整えていたため、内部被ばくを引き起こしたと考えられている。工場で働いていた女性ら「Radium girls」は 1927 年に訴訟を起こし、その後和解に至っている¹⁻³⁾。

このように 20 世紀初頭に衆目を集めた Ra は、現在も幅広い分野で重要な元素である。Ra の数ある同位体のうち、最も半減期が長いのは半減期 1600 年の ²²⁶Ra である。²²⁶Ra がウラン系列であるため、ウラン鉱床周辺の環境汚染問題や放射性廃棄物の処理問題で重要となっている。近年では、人為的影響のない場所でも天然由来の Ra が原因で飲料水の Ra 基準値超過が報告され⁴⁾、更にシェールガス開発の新しい掘削法による Ra 汚染が懸念されている⁵⁾。一方で、系列核種の放射平衡を利用することで年代を測定したり⁶⁾、海底地下水の流出を推定するためのトレーサーとして利用したりする⁷⁾等、地球化学の分野で有効利用されている。更に核医学分

野においても、²²³Ra が骨に転移したがんの治療薬として利用されたり^{8,9)}、がん治療薬として有効性の高いアクチニウム (Ac)-225 の材料として ²²⁶Ra が注目される¹⁰⁾等、Ra が重要視されている。

このように環境化学、地球化学、核医学等多くの分野で重要となっている Ra であるが、Ra には安定同位体が存在せず、更に α 崩壊によって希ガスのラドン (Rn) を生成し内部被ばくの危険性を高めるため、取扱いが難しい。そのため、比較的高濃度の試料を必要とする分光法の測定が難しく、Ra の分子レベルの情報はこれまで得られていなかった。

しかし、体内や環境中で起こっている現象を理解するためには、基礎的な化学反応の理解を積み重ね、それらが組み合わさった複雑な化学反応を紐解いていくことが必要である。生体内や環境中における化学反応は主に水の中で進行するため、Ra が水にどのように溶けているかは特に基礎的で重要な知見である。そこで筆者らは、広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 法による世界初の水和 Ra²⁺ 測定と第一原理分子動力学シミュレーションを用いた詳細解析により水和 Ra²⁺ 構造を解明することを目指した¹¹⁾。

2. EXAFS 法の利点

分子レベルの構造を測定する手法として、本研究では XAFS 法に着目した。XAFS 法は、強度が高くエネルギー可変の X 線を試料に照射し、入射 X 線のエネルギーに応じた吸収強度の変化を測定する手法である。XAFS は入射 X 線のエネルギーに応じて、より吸収端に近い X 線吸収端近傍構造 (XANES) と、吸収端から離れた振動構造 (EXAFS) の 2 つに分

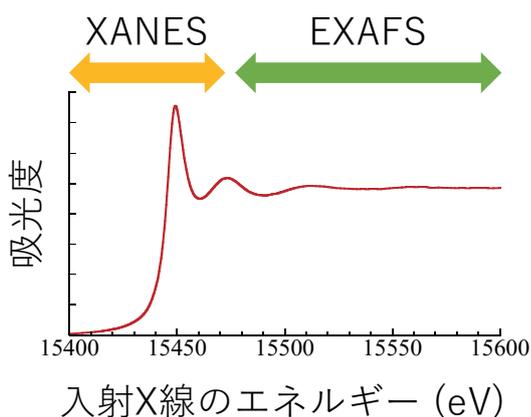


図1 XANES と EXAFS の違い

けられる (図1)。XANES からは、着目元素の価数や電子状態を明らかにすることができ、EXAFS からは、着目元素の原子とその周辺原子の距離や配位数を調べることができる。本研究では特に EXAFS 法を利用した。EXAFS 法の利点として、(i) X 線が透過する材質であれば密封したまま測定できること、(ii) X 線の吸収エネルギーが元素依存であるため元素選択性が高く、着目元素の情報のみを得られること、(iii) 分光法の中では比較的低濃度 (数 100 ppm 以上) で測定できること、(iv) 液体 / 固体 / 気体すべての状態の試料が測定できること、等が挙げられる。放射性元素の測定の場合はできるだけ低濃度の試料を密封して測定したいため、特に (i) と (iii) が重要である。

3. Ra の EXAFS 測定

EXAFS 測定に必要な X 線を利用するため、本研究では大型放射光施設 SPring-8 の RI 実験棟にあるビームライン BL22XU で測定を行った。SPring-8 の RI 実験棟に放射性試料を持ち込むためには、その試料が持ち込み許可を得た密封線源である必要がある。そこで本研究では、Ra の EXAFS 測定に必要な放射エネルギーを計算し、2 MBq 及び 1 MBq の Ra 試料を持ち込むための許可申請を行った。更に、申請した密封線源を作成するため、日本原子力研究開発機構において Ra の密封線源を作成する許認可を取得した。その際、Ra の壊変によって生成する希ガスの Rn が漏洩せず、一方で EXAFS 測定が十分に行えるような容器の開発を行った (図2)。



図2 密封線源の様子

試料作製に必要な Ra 試薬の調達については、Ra 試薬の購入が叶わなかったため、大阪大学にて保管されている Ra を分離・精製し、利用した。

EXAFS 測定においては着目元素の吸収端を選択する必要がある、本研究では Ra L_{III} 端 (15.444 keV) を選択した。また、できるだけ低濃度で測定するため 19 素子ゲルマニウム (Ge) 半導体検出器 (solid-state detector; SSD) を利用し蛍光法にて測定を行った。この際、Ra の $L\alpha$ 線 ($L\alpha_1$: 12.339 keV) を検出することで EXAFS 測定を行うが、このエネルギーが子孫核種である鉛 (Pb) の $L\beta_4$ 線 ($L\beta_4$: 12.307 keV) と干渉する。したがって Pb 濃度が高いとシグナル / ノイズ比 (S/N) が下がってしまうため、実験室にてカラムによる Ra 精製を行った後、速やかに試料作製、輸送、EXAFS 測定を行った。

このように、Ra の EXAFS 測定においては、「大阪府の大阪大学にて Ra 調整→茨城県の日本原子力研究開発機構にて密封線源の作成→兵庫県の SPring-8 にて EXAFS 測定」という経路をとり、測定後は速やかに逆順の経路にて大阪大学まで輸送した。放射性試料の輸送についても法令に則る必要がある、遮蔽容器の作製等も行った。輸送に関する検討においては日本アイソトープ協会発行の「アイソトープ輸送ガイド」が大変参考になった。この場を借りて感謝申し上げたい。

4. Ra の第一原理分子動力学シミュレーション

水和 Ra^{2+} の第一原理分子動力学シミュレーションには、第一原理計算パッケージである The Vienna

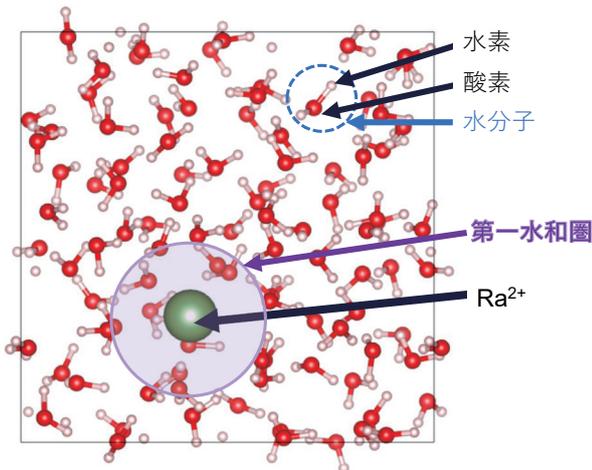


図3 シミュレーションのスナップショット

Ab initio Simulation Package (VASP) を用い、日本原子力研究開発機構所有のスーパーコンピュータを利用した。シミュレーションにおいてはセルの大きさや汎関数等、様々な設定が必要である。本研究では、それらの条件を検討するため、まず水和バリウム (Ba) のシミュレーションと EXAFS 測定を行った¹²⁾。Ba は Ra と同じアルカリ土類金属であり、イオン半径が近いことから Ra のアナログ元素として用いられる元素である。その際、最近開発された strongly constrained and appropriately normed (SCAN) 汎関数に着目した。SCAN 汎関数は +1 価イオンの水和構造のシミュレーションに対して良い結果を与える汎関数であることが知られていたが、+2 価イオンの水和構造に対する検証はされていなかった。そこで本研究では、SCAN 汎関数に加えて、従来利用されてきた Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) や Becke–Lee–Yang–Parr (BLYP) 等の汎関数を用いたシミュレーションも行い、SCAN 汎関数と比較した。その結果、SCAN 汎関数が最もよく実験値を再現することが分かった。これらの水和 Ba²⁺ のシミュレーションと同じ設定で水和 Ra²⁺ についてもシミュレーションを行った。シミュレーションのスナップショットを示す (図3)。

5. 結果と考察

水和 Ra²⁺ の EXAFS スペクトルを理論式で解析した結果 (図4)、第一水和圏内の酸素 (O) との距離が $2.87 \pm 0.06 \text{ \AA}$ 、配位数が 9.2 ± 1.9 個であること

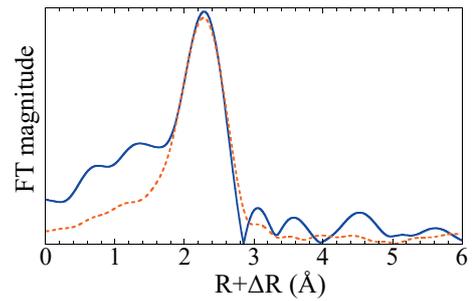


図4 測定した EXAFS スペクトル (実線) と理論式による解析 (破線)

主に、横軸は測定元素とその近接原子との距離を、縦軸はその距離に存在する原子の数を反映する

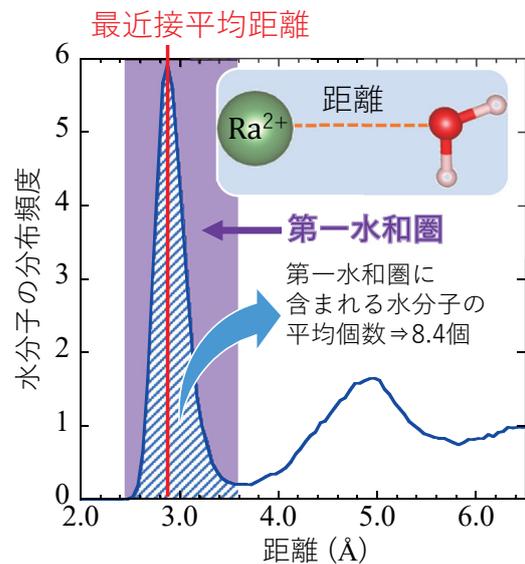


図5 シミュレーションの解析から得られた動径分布関数とその積算

表1 シミュレーションと実験から得られた水和 Ra²⁺ の配位数と距離

| 手法 | 配位数 | 距離 (Å) |
|-------------|---------------|-----------------|
| 実験 (EXAFS法) | 9.2 ± 1.9 | 2.87 ± 0.06 |
| シミュレーション | 8.4 | 2.88 |

が分かった。また、第一原理分子動力学シミュレーションによって得られた動径分布関数 (RDF) とその積算値から (図5)、第一水和圏における Ra²⁺-O の距離と配位数を評価した。これらの値は誤差の範囲で一致し、シミュレーション結果の妥当性が確認できた (表1)。

本研究ではシミュレーション結果を更に詳しく解析することで、Ra²⁺ に配位した水分子の静的及び動的

的特性を明らかにし、 Ba^{2+} との比較を行った。水和 Ra^{2+} と Ba^{2+} の配位数のヒストグラムを比較すると、 Ra^{2+} の方が幅広い分布になることが分かった。更に、第一水和圏に水分子が保持される時間の指標となる mean residence time (MRT) を計算したところ、 Ra^{2+} の方が Ba^{2+} よりも時間が短くなることが分かった。これらのことから、 Ba^{2+} よりも Ra^{2+} に配位した水分子の方が緩く配位しており、水分子の交換も早く起こることが分かった。これらの結果から、 Ra^{2+} の吸着が鉱物の溶解を促進することや、共沈反応等の固相への移行が速度論的に進みやすいことが考えられる。例えば、 Ra^{2+} の骨への濃集は、骨の主成分が Ra と同族元素のカルシウム (Ca) であり両者の挙動が類似していることが原因と考えられているが、 Ra^{2+} と Ca^{2+} はイオン半径が大きく異なるため、 Ra^{2+} と Ca^{2+} の共沈や置換はあまり安定でない可能性がある。本研究で明らかにした水和 Ra^{2+} の脱水のしやすさが、骨への濃集を引き起こす重要なメカニズムになっている可能性がある¹¹⁾。

6. おわりに

本研究では世界初となる水和 Ra^{2+} の EXAFS 測定を行い、更に第一原理分子動力学シミュレーションを併用することで詳細な水和構造を明らかにした。放射性元素の EXAFS 測定には法令に則った綿密な準備が必要であり放射性物質ならではの困難が伴うが、あらゆる反応や現象を理解する上で重要な分子レベルの情報を得ることができる。特に EXAFS 法は様々な系に応用できるため、今回確立した測定手法を用いることで、環境化学、地球化学、核医学等

の様々な分野の重要な化学反応を明らかにしていくことができる。

例えば、様々な元素の環境挙動を支配する粘土鉱物に着目し、粘土鉱物に吸着した Ra^{2+} の構造を明らかにすれば、Ra の環境動態の理解が進むと期待される。また、骨に吸着した Ra^{2+} に応用すれば、がん治療薬のメカニズム解明や新薬開発に資すると期待される。このように、今後はより複雑な系に EXAFS 測定を応用していくことで、様々な現象を分子レベルの情報に基づいて、より詳細かつ確かな理解を深めていくことが期待される。

参考文献

- 1) V. Cantrill, *et al.*, *Nat. Chem.*, **10**, 898 (2018)
- 2) A. Dronsfield, *et al.*, *Educ. Chem.*, **48**, 56 (2011)
- 3) W. M. White, *et al.*, *Radium*, (2018)
- 4) Z. Szabo, *et al.*, *Appl. Geochemistry*, **27**, 729 (2012)
- 5) A. Vengosh, *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, **48**, 8334 (2014)
- 6) M. Condomines, *et al.*, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **132**, 25 (1995)
- 7) W.C. Burnett, *et al.*, *Sci. Total Environ.*, **367**, 498 (2006)
- 8) E. Deshayes, *et al.*, *Drug Des. Devel. Ther.*, **11**, 2643 (2017)
- 9) M.J. Morris, *et al.*, *Nat. Rev. Urol.*, **16**, 745 (2019)
- 10) K. Nagatsu, *et al.*, *Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging*, **49**, 279 (2021)
- 11) A. Yamaguchi, *et al.*, *IScience*, **25**, 104763 (2022)
- 12) A. Yamaguchi, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **780**, 138945 (2021)

(*¹ 日本原子力研究開発機構, *² 東京大学大学院理学系研究科)