

## 特別講演1

### アクチノイドの化学

#### ー 現状と問題点 ー

名古屋大学工学部

内藤 奎 爾

アクチノイドは、89番Acに始まり103番Lrに終わる15個の元素で、希土類と呼ばれるランタノイドと対応している。ランタノイドが4f電子の逐次充填で形成されるのに対応してアクチノイドは基本的には5f電子の逐次充填で形成されるためこの名がある。

アクチノイドは次に示すような種々の面で特徴をもっている：(1) 化学結合性、(2) 人工重元素、(3) 核分裂性、(4) 放射能。これらの特徴について主として最近の知見を中心に簡単に述べる。

#### 1. アクチノイドの化学結合性

(1) 電子配置 アクチノイドの電子配置は基本的には5f電子の逐次充填から形成されるが、詳しく調べれば単純な5f電子の逐次充填ではなく、特に低原子番号の元素では6d電子の寄与もあり、ランタノイドのそれと比較すると複雑である。

(2) 原子価(酸化状態) ランタノイドと異なりアクチノイドはその電子配置を反映して、低原子番号元素では多くの原子価状態の存在が知られている。最近アクチノイドの異常原子価としてNp(VII), Pu(VII), Am(VII), Cm(VI), Cf(IV), Md(I)などが報告されている。また高原子番号元素では、対応するランタノイドと異なり、2価の安定性が原子番号と共に増加し、Noでは2価が最も安定になる。このことはアクチノイドの後半部の5f電子は対応する4f電子よりも強く束縛されていることを示している。

(3) 酸化、還元電位 アクチノイド金属のイオン化反応  $M^{3+}(aq) + 3e^- = M(s)$  に対する酸化、還元電位は、ランタノイドのそれとほぼ同程度であり、ランタノイド金属と同様に電氣的に陽性である。

(4) イオン半径および金属半径 3価および4価のアクチノイドのイオン半径は、いずれも原子番号の増加に伴って減少する(アクチノイド収縮)。同様な減少はランタノイドでも見られる。またアクチノイドの金属半径は、AcからNpまでは急激に減少し、Puから増加に転ずる。これはNp以上では、電子軌道が6dから5fへ切りかわるのを反映していると考えられている。アクチノイド金属の融点の極小値がNp( $637 \pm 2^\circ\text{C}$ )とPu( $639.5^\circ\text{C}$ )に存在する理由も同様に考えることができる。

(5) 化学結合性 アクチノイド化合物の化学結合または電子構造については最近、XPS, UPS, シンクロトロン放射光電子分光法などの方法を用いて調べられている。これらの結果、アクチノイドの5f電子は原子番号と共に局在化することが明らかになった。

#### 2. アクチノイドの製造

(1) 新元素の発見 現在超ウラン元素の生成発見は超アクチノイド元素に移っている。超アクチノイド元素についてはソ連が最初その生成を報告したが、最近、西ドイツ

が107番元素についてソ連と同じ融合反応  $^{54}\text{Cr} + ^{209}\text{Bi}$  を用いて  $^{262}107$  の生成を確認した。彼らは融合反応で生成した反跳複合核を飛行中に速度フィルターによって効率よく分離する 'in-flight-separation' 法を考案し、分離した核を表面障壁型検出器を用いて  $\alpha$ - $\alpha$  相関によって同定した。この方法はバックグラウンドから複合核を分離して同定するため感度、精度ともに高く、反応断面積がnb以下であってもまた核の半減期が $\mu\text{s}$ 程度であっても正確な同定ができる画期的な方法である。また彼らは同じ手法によって109番元素の発見をも報告している。超重元素合成の研究は、現在最も新しい重イオン加速器をもつ米国(Berkeley, Super HILAC)ソ連(Dubna, U-400) および西ドイツ(Darmstadt, UNILAC)を中心に今後展開するものと思われる。

(2) 超ウラン元素の量産 超ウラン元素の用途はいろいろ考えられているが、強力な中性子源としての  $^{252}\text{Cf}$  の利用は魅力的である。 $^{252}\text{Cf}$  の量産がアメリカを中心に行われている。ターゲット物質として通常Puを用い高中性子束で数年間照射したのち、生成した<sup>超</sup>ウラン元素を化学分離する。この分離精製プロセスは再処理のプロセスと類似し、Tramex法の名で呼ばれる溶媒抽出法が主に用いられている。

### 3. 核燃料の開発

アクチノイドの利用のうち最大のものは核燃料としての利用である。現在、軽水炉燃料には  $\text{UO}_2$  ペレットが用いられ実用化されている。また高速増殖炉燃料には  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$  混合酸化物燃料が、高温ガス炉には被覆粒子燃料が開発されている。これらの燃料の炉内挙動は原子炉の安全に直接関連しているため、その基礎研究として、U-0, Pu-0, U-C系などおよびU-Pu-0系などを対象にした(1)高温相平衡、(2)高温物性、(3)照射挙動などに関する研究が活発に進められて来た。これらの系の特徴は、その組成が一定値をとらない、いわゆる不定比化合物であることであり、その傾向は高温で顕著である。またその僅かな変化によって蒸気圧、拡散係数、熱伝導率などの物性値は大きく変化することが知られており、これらの物性と不定比性との関連が重要である。

### 4. 核燃料サイクルバックエンドの開発

原子炉で核分裂した燃料は使用済燃料と呼ばれるが、核分裂性のUとPuを回収し中性子毒の核分裂生成物等を除くため再処理される。回収したUとPuは燃料に加工され再使用されるが、分離した核分裂生成物等は高放射性廃棄物として処理、処分される。この再処理と廃棄物処理のプロセスを核燃料サイクルバックエンドとよんでおり、原子力開発で現在最も重要な分野となっている。

再処理のプロセスは高放射線下で高い回収率と高い除染率が要求され最高度の分離精製技術を必要とする。現在 Purex 法の名で知られる溶媒抽出法が用いられており、(1)燃料溶解残渣、(2)ヨウ素挙動、(3)材料腐食などが問題になっている。

廃棄物処理、処分では、極めて長い期間(数百年以上)にわたる(1)固化体の安定性(2)放射性物質の環境中移行が重要なテーマである。特に超ウラン元素を含む廃棄物はTRU廃棄物と呼ばれ、その処理、処分法の確立は今後の最も重要な問題である。

放射線医学総合研究所

恒元 博

加速器は放射線医学、及び診療の将来になくてはならない手段になってきている。放射線診断の分野ではX線コンピュータ断層撮影(X線CT)が導入されてから画期的な変革をもたらされたが、このX線CTをめぐる技術開発は診断・治療の分野における加速器利用に大きなインパクトを与えている。加速器から放出される粒子線が初めて診療に使われたのは速中性子線によるがんの治療であり、それは1938年のことであった。しかし、放射線生物学のレベルは、当時、速中性子線の特徴を十分医学利用の場に引き出すことができず、加速器工学と生物学の進歩に支えられて1966年に速中性子線治療はリバイバルの時期を迎えた。一方、RI診断と加速器との係り合いは放射化学の進歩に支えられなければならない。

すなわち、加速器の医学利用は、加速器工学、放射線物理、生物学、放射線化学、さらには臨床医学の進歩と発展と充実とがあってこそ可能になってきたことを十分理解しなければならない。

### 1. 加速器と放射線診断

放射線診断の分野において、加速器は短半減期のラジオアイソトープの生産と診断利用、及び加速器から放出される粒子線を直接利用する粒子線撮影に用いられる。現段階では短寿命RI利用が全盛期に向って急速な発展段階にあると言える。

#### 1-1: 短寿命RIによる診断

サイクロトロンによって加速されたP、 $\alpha$ 粒子等を各種のtargetに衝突させて生産された $^{15}\text{O}$ 、 $^{11}\text{C}$ 、 $^{13}\text{N}$ 、 $^{18}\text{F}$ は何れも陽電子を放出して崩壊する核種であり、半減期はそれぞれ2分、20分、10分、2時間である。すなわち、加速器を利用して実施されるRI診断は陽電子放出核種の利用に象徴される。これ等の核種が放出する陽電子は生体の電子と結合して崩壊し、その時丁度 $180^\circ$ 方向に放出される0.51MeVの消滅 $\gamma$ 線を検出して映像化する陽電子断層撮影(ポジトロンCT)がこのRI診断の決め手になる。ポジトロンCTの基本理念はX線CTによって開発された技術である。

放医研では、頭部診断専用のポジトロンCTと全身診断用の装置を開発すると共に、各種の標識薬剤を合成し、臨床診断に利用している。その代表的な放射性薬剤は、 $^{13}\text{N}$ で標識したアンモニア( $^{13}\text{NH}_3$ )、 $^{11}\text{C}$ で標識した一酸化炭素( $^{11}\text{CO}$ )、 $^{18}\text{F}$ で標識した2-fluoro-deoxy-D-glucose( $^{18}\text{FDG}$ )である。これらの薬剤を利用することによって、脳血管の異常、脳の代謝異常を伴う疾患の病態生理は画像診断できることになり、核医学には新たな局面が開かれてきた。特に臓器の形態異常をとらえるX線CT像と臓器の機能を写すポジトロンCT像を組み合わせることによって疾病の本質がこれまでよりもより一層身近にとらえることができるようになってきた。最近の情報によると、精神異常の局在診断にポジトロンCTを含む核医学の寄与が特に注目を集めている。

ポジトロン核医学を推進するための問題点は設備投資と人材の確保である。この新しい核医学を定着させるためには新たな発想に基づく薬剤の開発がインパクトとなるからである。

### 1-2: 粒子線による診断

X線診断は光電効果を利用する画像診断であり、陽子、 $^{12}\text{C}$ 等の粒子線診断は電子密度の僅かな違いを鋭く画き分ける方法である。粒子線診断では特に軟部組織の診断に新たな局面が開拓され、患者の被曝は明らかに減少するものと期待されている。

ラジオアクティブな $^{11}\text{C}$ 等を用いる核医学にも、現在では予測できない可能性が秘められていると考えている。

### 2. 加速器によるがんの治療

高エネルギーX線や $\gamma$ 線が使えるようになってから、がんの放射線治療には目ざましい進歩のあとが認められるが、それから20年以上を経た現在では、その限界もまた明らかになってきた。加速器によるがん治療は放射線治療がかかえている限界への挑戦である。

加速器から放出される粒子線による治療には2つの使命がある。その1つはX線よりも生物効果が優れた放射線の利用であり、もう1つの側面はX線よりもさらに優れた線量分布を利用することである。

速中性子線は、現在最も広く使われている粒子線であるが、線量分布はX線と全く変わらないので、がんの治療効果は優れているが正常組織に対する放射線損傷は大きくなるおそれがある。

陽子線は荷電粒子線なので組織中にブラッグ・ピークを作り、線量分布は利用できる粒子線の中で最も優れているが、生物効果はX線と変わらない。

負 $\pi$ 中間子には線量分布、生物効果の両面に優れた特徴が認められるが、生物効果は速中性子線に、線量分布の良さは陽子線にそれぞれ及ばない。

一方、重粒子線には陽子に匹敵する線量分布と、速中性子を上回る生物効果が具っている。放医研では1000例を超える速中性子線治療例と、20例に近い陽子線治療症例から得られた経験を重粒子線治療に生かす方針のもとに、粒子線治療の将来計画を整えている。

### 3. 結 論

加速器は診断・治療の何れ分野の将来計画にも欠くことができない。加速器の医学利用を標準治療にまで発展させるためには、医学以外の専門分野との協力が同様に不可欠である。臨床医学におけるこれまで以上の優れた医療システム作りによって、加速器による診断・治療が社会に定着する日の速かならんことを期待している。