

核四重極共鳴を用いた  
爆薬遠隔検知に関する研究

近内亜紀子



## 目次

概要	i
1 章 空港における保安検査に関するこれまでの取り組み	1
1.1 空港保安検査機器開発の歴史	1
1.2 危険物の定義	7
1.3 爆薬の種類	9
1.4 爆薬検知方法の種類	18
2 章 核四重極共鳴 (Nuclear Quadrupole Resonance) の原理	27
2.1 核四重極共鳴の概要と核種	27
2.2 核四極子モーメント	30
2.3 核四極相互作用	32
2.4 核四重極共鳴の観測	36
2.5 パルス法による NQR 信号の測定	41
2.6 パルス NQR 計測法	49
3 章 NQR の爆薬検知への応用	51
3.1 NQR の発展と爆薬検知への応用の歴史	51
3.2 NQR を用いた爆薬検知原理	53
4 章 マルチパルス方式を用いた NQR 計測	59
4.1 SORC (Strong Off-resonance Comb) 信号	59
4.2 従来方式を用いた NQR 信号計測	62
4.3 NQR 信号の直接集録および FFT 処理を用いた NQR 信号計測	71
4.4 位相敏感検波と NQR 信号強度	87
4.5 高周波パルスの位相と NQR 信号の位相	94
4.6 まとめ	95
5 章 NQR を用いた爆薬検査技術の開発	96
5.1 NQR を用いた爆薬検知装置とその性能評価方法	95
5.2 平面コイルを用いた遠隔検知の検証	102
5.3 大型コイルを用いた爆薬検知の検証	117
6 章 まとめと今後の展望	132
謝辞	133
引用文献	135

## 図表リスト

### 1 章

- 図 1.3-1: 爆発物の構成元素
- 図 1.3-2: ペンスリット (PETN) の構造式
- 図 1.3-3: トリニトロトルエン (TNT) の構造式
- 図 1.3-4: RDX (ヘキソゲン) の構造式
- 図 1.3-5: テトリルの構造式
- 図 1.3-6: HMX (オクトーゲン) の構造式
- 図 1.4.3-1: イオンモビリティの原理
- 図 1.4.3-2: APCI 法の原理
- 表 1.1-1: G8 サミットにおけるテロ対策の強化と国際連携の合意
- 表 1.1-2: 世界の航空機爆破事件(未遂含む)
- 表 1.2-1: 国際連合危険物輸送勧告による危険物分類
- 表 1.3-1: 火薬類の分類
- 表 1.3-2: ニトログリセリンとニトログリコールの性質、性能比較
- 表 1.3-3: ニトロセルロースにおける窒素量による分類
- 表 1.3-4: 爆発物の成分
- 表 1.3-5: 複合爆発物の例
- 表 1.4-1: 爆薬検知方式の分類と概略
- 表 1.4-2: 条約で指定された探知剤とその添加量

### 2 章

- 図 2.2-1: 核四極子モーメントと原子核の電荷分布
- 図 2.4-1: 核スピン 1 の原子核のエネルギー準位分裂と核四重極共鳴計測
- 図 2.4-2: 電場勾配の主軸を  $z$  とした  $(x,y,z)$  系における高周波磁場  $B_1$  の方向
- 図 2.5-1: 照射高周波パルスと、核スピン励起(a)及び信号検出の概念図(b)
- 図 2.5-2: NQR 装置の基本ブロック図
- 図 2.5-3: 並列共振回路
- 図 2.5-4: J-A ブリッジ回路
- 図 2.5-5: Y- $\Delta$ 変換による J-A ブリッジ回路の等価回路
- 図 2.6-1:  $(\text{CH}_3)_2\text{NNO}_2$  の  $^{14}\text{N}$  NQR 信号
- 図 2.6-2: 照射高周波パルス系列概念図
- 表 2.1-1: 核スピンが 1 以上の核種とその磁気共鳴定数

### 3 章

- 図 3.1-1: Clear (GE 社製)
- 図 3.1-2: QRX1000 (Rapiscan 社&QRSciences 社)
- 図 3.2-1: 窒素を含む主な爆薬の化学構造
- 図 3.2-2: 主な爆薬の NQR スペクトル

図 3.2-3: 本研究において爆薬模擬物質として使用した主な試料の化学構造

図 3.2-4: 実験に使用した爆薬模擬物質の NQR スペクトル

図 3.2-5: 代表的な不正薬物の NQR スペクトル

表 3.2-1: 293 K における RDX 爆薬アミン窒素 NQR の各パラメータ

表 3.2-2: 293 K における HMX 爆薬アミン窒素 NQR の各パラメータ

表 3.2-3: 293 K における TNT 火薬ニトロ窒素 NQR の各パラメータ

## 4 章

図 4.1-1: SORC パルス系列

図 4.1-2:  $(\text{CH}_3)_2\text{NNO}_2$  の SORC 信号 (オフレゾナンス周波数 10 kHz)

図 4.1-3:  $(\text{CH}_3)_2\text{NNO}_2$  の NQR 信号強度のパルス繰り返し時間依存

図 4.1-4(a):  $\text{NaNO}_2$  の FID 信号 (室温)

図 4.1-4(b):  $\text{NaNO}_2$  の SORC 信号 (室温)

図 4.2.1-1: DMN の化学構造 (左) と測定に用いたガラスアンプル試料の寸法等 (右)

図 4.2.1-2: マルチパルス系列 SORC および SLSE の系列図

図 4.2.1-3: 位相敏感検波を用いた従来方式による NQR 測定装置

図 4.2.2-1: NQR 信号 (●:SORC; ○:FID) のパルス幅  $t_w$  依存性

図 4.2.3-1: NQR 信号強度の検波周波数依存

図 4.2.4-1: NQR 信号強度のパルス繰り返し時間  $2\tau$  依存性

図 4.3.1-1: NQR 装置ブロック図

図 4.3.1-2: 新方式 NQR 装置ブロック図

図 4.3.1-3: 直交検波による信号の周波数成分変化と LPF による信号処理イメージ

図 4.3.1-4: 直交検波の概念図

図 4.3.1-5: 新方式の NQR 装置における信号処理のプロセス

図 4.3.2-1: データ集録後に積算及び検波処理をした NQR 信号の例

図 4.3.2-2: NQR 信号の FFT スペクトル

図 4.3.2-3: 検波後信号の観測窓中心における信号振幅および FFT ピーク面積

図 4.3.3-1: 4604.2 kHz で照射を行い 4602.0 kHz で検波処理した DMN の NQR 信号 (左図) とそのフーリエスペクトル (右図)

図 4.3.3-2: 照射周波数を一定にした場合の NQR 測定におけるフーリエスペクトル積分強度の検波周波数依存性

図 4.3.3-3: AD 変換および積算直後の NQR 信号データ

図 4.3.3-4: 検波後データの例 (検波周波数は 4602.0 kHz)

図 4.3.3-5: NQR 信号の FFT スペクトル積分強度の検波周波数依存

図 4.3.3-6: 新方式による FFT スペクトル積分強度の検波周波数依存

図 4.3.4-1: 新方式による FFT スペクトルの積分強度のパルス繰り返し時間依存

図 4.4-1: 位相敏感検波後の SORC 信号モデル式

図 4.4-2: 位相敏感検波による信号検出

図 4.4-3: FID-like 成分と Echo-like 成分の位相差による信号の弱め合い

図 4.4-4: 新方式での NQR 信号

図 4.5-1: 照射高周波パルスの初期位相と NQR 信号位相の関係

## 5章

図 5.1-1: NQR 装置外観

図 5.1-2: PC 操作および判定画面

図 5.1-3: 計測制御プログラム (ブロックダイアグラム)

図 5.2.1-1: 非線形螺旋コイル (Nonlinear spiral coil) の概略図と製作したコイル

図 5.2.1-2:  $x=5.5\text{cm}$  において取得した  $\text{NaNO}_2$  500 g の NQR 信号  $v_+$

図 5.2.1-3:  $\text{NaNO}_2$  500g を用いた NQR 信号距離依存性測定結果

図 5.2.1-4: 新方式 NQR 装置と非線形螺旋コイルを用いた試料からの NQR 信号測定

図 5.2.2-1: グラジオメータ型コイル (非線形螺旋コイル) の外観図

図 5.2.2-2: グラジオメータ型コイルの外観図

図 5.2.2-3: グラジオメータ型コイル表面の NQR 信号強度 2 次元分布

図 5.2.2-4: 各平面コイルにおける NQR 信号強度の距離依存性

図 5.2.2-5: グラジオメータ型コイルによるシールド外 RDX 検出

図 5.2.3-1:  $^{14}\text{N}$  の NQR 準位

図 5.2.3-2: 半径  $a$  の球形試料と検出コイルの位置関係

図 5.2.3-3: 500 g の RDX 試料が検出器位置につくる NQR 信号の磁場強度

図 5.3.2-1: 円筒ポリ容器ソレノイドコイルの外観

図 5.3.2-2: 円筒ポリ容器ソレノイドコイルで計測した  $\text{NaNO}_2$  500 g の NQR 信号

図 5.3.2-3: 35 cm×35 cm×50 cm のダンボール箱と同軸ケーブル RG213 中心導体を用いて製作したコイルの外観とこれを用いて測定した HMT の NQR 信号

図 5.3.2-4: 高さ 38 cm×幅 51 cm の段ボールに銅板を 2 回巻いたソレノイドコイル

図 5.3.2-5: 43 cm×43 cm の段ボールに RG-213 の内線を 3 回巻いたソレノイドコイル

図 5.3.2-6: 33.5 cm×33.5 cm×55.0 cm の段ボールに銅板製バンド ( $d=0.2\text{ mm}$ , 幅=18 mm) を 3 回巻きしたコイルを二つ並列接続したコイル

図 5.3.3-1: 機内持ち込み手荷物サイズのソレノイド型検出コイル

図 5.3.3-2: 大型コイルを用いた不爆化 RDX300 g の NQR 信号測定

図 5.3.3-3: 大型コイルを用いた金属含有手荷物内不爆化 RDX300 g の NQR 信号測定

図 5.3.4-1: 実証試験現場の様子

図 5.3.4-2: ブラインド試験に用いた内容物 (左) および鞆等 (右)

図 5.3.4-3: RDX を含む手荷物の検査例

図 5.3.4-4: RDX を含まない手荷物の検査例

図 5.3.4-5: ノート PC により発生したノイズ (1 パルス分)

表 5.1-1: NQR 計測による物質検知に用いた試料



## 概要

核四重極共鳴 (Nuclear Quadrupole Resonance: NQR) とは、核スピン量子数が 1 以上の原子核が結晶中で不均一な電場 (電場勾配) を受ける場合に生じるエネルギー準位間で観測される磁気共鳴である。数百 kHz から数百 MHz の周波数領域の高周波の共鳴吸収となることが多く、ラジオ波分光学の一分野である。著者は NQR を爆薬検知に応用することを目的として本研究を実施した。これは、爆薬の多くが核スピン量子数が 1 である窒素原子核 ( $^{14}\text{N}$ ) を含む結晶であり、固有の NQR 周波数を持つという事実に着目し、発想されたものである。それぞれの爆薬固有の NQR 周波数を検出することにより種類を特定した爆薬の検知が可能となるため、現行の検査方法を補完する技術として期待される。

1 章においては、まず航空保安の現状として、爆薬を用いた過去の航空テロ事例および航空法等で規定されている持ち込み禁止物品等についてまとめた。

現在、空港保安検査場においては、危険物等の持ち込み防止を目的として手荷物検査および旅客検査が行われているが、固体爆薬については現行の X 線透過や金属探知を用いた検査のみでは検知できない可能性があることが指摘されている。保安検査場で一般に用いられている X 線透過方式による手荷物検査は、対象手荷物に X 線を照射し、手荷物内物質の形状及び密度 (X 線透過率) から持ち込み禁止物品の有無を判断する方法である。このため、銃刀器類など形状に特徴のある物品を検出することは得意とするが、X 線透過率が爆薬と近い値である日用品は多く存在するため誤検知率も高く、変形自在なプラスチック爆薬を検出する方法としては十分であるとは言えない。また、金属探知機を用いた旅客検査は、起爆装置に含まれる金属は検知可能であるが、爆薬そのものは検知対象とはなっていない。そのため近年様々な原理に基づく爆薬検知方法が提案され、研究されている。現在空港保安検査場に導入されている検査装置の課題と、それを補完する新技術として技術開発が行われている爆薬検知技術について述べ、その中で NQR を用いた爆薬検知技術と他の新技術との比較を行った。

2 章においては、NQR の原理及び計測方法について述べ、特にパルス方式を用いた NQR 計測について計測原理をまとめた。

NQR 信号計測を手荷物検査に応用することを考えた場合、短時間での計測および物質同定が必要となる。NQR の計測方法としては、物質に照射する高周波の周波数を連続的に変更して共鳴周波数を計測する continuous wave (cw) 方式が最初に応用された。cw 方式は、未知の共鳴周波数の探索には利便性があるが、NQR 信号は一般に非常に微弱であるため、この方式では計測に長時間を要する。爆薬検知のように対象物質が定まっておりその共鳴周波数も既知である場合、後年開発されたパルス計測方式の適用が可能であり、これは、試料に対して高出力の高周波パルスを繰り返し照射し受信信号を積算することで、信号の S/N 比を高める方式である。高出力の高周波パルスを連続的に照射するとき、定常的な NQR 信号が観測できるという実験事実の発見によって、この方式の可能性が飛躍的に向上した。

3 章においては、NQR を用いて検出可能な爆薬の種類と計測に係る諸定数をまとめた。また、NQR の爆薬検知への適用検討の歴史と他のグループの研究状況についてまとめた。

パルス方式を用いた NQR 計測においては、核スピン系が熱平衡に戻るのに十分な時間間隔をとって測定を行わないと、対象原子核のエネルギー準位が飽和し信号強度が落ちることが知られており、短時間に多数の高周波パルスを照射することは、長い間 NQR 計測時に避けるべき常識として考えられていた。しかし、共鳴周波数から少しずれた周波数の高周波パルスを用いて NQR 信号が減衰する前に次のパルスを照射する場合、パルス間隔を短くするほど信号強度が高まるという結果が 1982 年に Marino 氏らによって報告され、これによりパルス照射の繰り返し時間を短くした高速 NQR 計測の実現可能性が示された。このような照射パルス系列は Strong off-resonance comb (SORC) と呼ばれる。ここで Strong とは、共鳴周波数からのずれ  $\Delta\omega$  よりも  $\gamma H_1$  が大きくなるくらい強い高周波磁場  $H_1$  を用いるという意味である。また、off-resonance というのは、従来の検波方式では  $\Delta\omega = 0$  の場合、信号強度がゼロになるため、これを避けるという意味である。なお、4 章で詳述されるように本研究で開発された方式を用いた場合、照射周波数が off-resonance である必要はないことが明らかにされた。

4 章においては、SORC 等のマルチパルスを用いた NQR 計測方法と、計測される NQR 信号強



度のパルス条件依存性について検討した。特に、従来の位相敏感検波方式と本研究で開発した計測方法の比較を行った。

従来のパルス NQR 計測方式においては、測定条件に依存して NQR 信号強度が変化することが報告されており、爆薬検知においては重大な課題として考えられていた。従来方式においては、高周波発生器で生成した連続的な高周波をパルス波形にチョッピングすることで照射用高周波パルスを生成し、受信においては照射パルス生成に用いられた連続高周波を試料からの信号電圧に掛け合わせてから信号を集録する方法が採られていた。この計測方法は、いわゆる位相敏感検波 (Phase Sensitive Detection) であり、位相敏感検波は数 MHz~数十 MHz 程度の NQR 信号の周波数を DC レベル付近に変換することで、集録に必要なサンプリングレートを下げデータ数を減らすという利点があるが、照射周波数等に依存して NQR 信号が弱まることが報告されていた。

著者は、位相敏感検波を用いた場合の SORC 信号強度のモデル式を検討し、NQR 信号強度の照射周波数およびパルス間隔依存性の原因について考察した。その結果、この検波方式では、NQR 信号を構成する 2 つの成分の干渉が信号強度の変化の原因になっているとの結論に達した。

そこで、照射と受信を独立させた設計で、マルチパルスを用いた NQR 計測装置の開発を行った。照射パルスは、連続した高周波信号をパルス化する従来の方式ではなく、デジタルデータと任意波形発生器を用いて、照射のたびに同初期位相の高周波パルスを生成することとした。このような高周波パルスを用いる場合、高周波パルスと高周波パルスの間に観測される NQR 信号も位相が揃っていると予想されるので、集録前に検波することなく直接 AD 変換して集録し、集録後にデータ処理として検波やフィルタリングを行う仕様とした。DA および AD 変換、高周波アンプは 40 MHz の同一クロックで同期させ、すべての操作を制御する計測制御プログラムを作成した。さらに、時間の関数として計測した NQR 信号に Fourier 変換を行い、周波数スペクトルのピーク面積で信号強度を評価することとした。この装置を用いて、SORC 照射条件下における原子核スピン系の応答メカニズムを検証し、この方式では NQR 信号強度が、照射及び検波周波数に依らず一定となることを明らかにした。これは、NQR を用いた爆薬検知において安定な計測を実現するために、非常に重要な点である。

5 章においては、実際の検査を想定した検出部を製作し NQR 装置の爆薬検知への適用性について検証した。検査対象としては、靴底および手荷物に隠匿された爆薬を想定し、それぞれ複数種類の検出コイルについて、その性能を評価した。

靴底爆薬を対象とした平面コイルは、コイル表面から離れてもできるだけ一様な高周波磁場を発生するように不等間隔に巻かれた非線形螺旋型コイルと、環境ノイズを相殺するために 2 つのコイルを組み合わせたグラジオメータ型コイルを作製し、対象物の NQR 信号強度のコイル表面からの距離依存性を計測した。500 g の亜硝酸ナトリウム ( $\text{NaNO}_2$ ) を対象とした場合、非線形螺旋型コイルにおいてはシールド内で 18.5 cm、グラジオメータ型コイルにおいてはシールド外で 8.5 cm という検出限界距離が見積もられた。軍用爆薬 RDX 300 g がシールド外においても検出可能であることを確認し、放出される NQR 信号が検出器位置に作る磁場強度を見積もることで、製作した検出コイルの感度を推定し爆薬検知に必要な検出感度を検討した。グラジオメータ型コイルにおいては、NQR 信号の平面内 2 次元強度分布を計測し、コイルから発生される高周波磁場強度との関係を考察した。

手荷物検査を想定した検出部としては、機内持ち込み荷物を想定した大型のソレノイドコイルを作製し、性能を評価した。NQR を用いた手荷物検査においては、金属類や電子機器が手荷物中に存在する場合、コイルと対象物間の電磁波伝搬の障害になると考えられるため、そのような状況下で対象物が検出できるかを検討した。金属板や工具類が手荷物にある場合、コイル内の透磁率の変化によりインピーダンス整合の再調整が必要であったが、RDX 爆薬等の NQR 信号が計測可能であることを確認した。最終的には、羽田空港第 2 ターミナルビル保安検査場において実証実験を行い、現場に配置されている X 線手荷物検査装置との比較による性能評価を実施した。RDX 爆薬および模擬手荷物を用いたブラインド試験結果を、X 線手荷物検査装置のものと比較した結果、誤検知率を従来の値の 1/10 程度にまで低減することが確認され、NQR を用いた爆薬検知技術の有用性が示された。

最後に 6 章において、これまでの議論を総括し、NQR 技術の爆薬検知への適用可能性と今後の展望についてまとめた。

## 1 章 空港における保安検査に関するこれまでの取り組み

### 1.1 空港保安検査機器開発の歴史<sup>[1]</sup>

航空保安のあり方については、古くから米国が牽引しており、2001年9月の同時多発テロ以降更に中心となって強化を進めている。また、検査装置の認証制度においても歴史を持ち、ある程度方法を確立している。このような現状を踏まえて、米国で起きた出来事を中心に、過去に起きたテロ事件とそれを背景とした保安検査機器開発の取り組みを、以下にまとめる。

1988年12月21日、クリスマス休暇で米国へ帰国途中のNATO軍兵士等を乗せたPan Am103便（ボーイング747）が英国ヒースロー空港を飛びたった後、スコットランドのLockerbie上空でテロリストが受託手荷物中の携帯ラジオに隠したプラスチック爆弾（semtex、C-4の類似品）により爆破され、270名の犠牲者を出す惨事が起きた。この3か月後に犠牲者の家族が当時大統領であったジョージH.W.ブッシュ大統領と全ての上院議員に航空セキュリティを強化することを嘆願したが、政府はこれを受け入れなかった。

1989年9月19日にはコンゴ共和国の首都ブラザビルを出発し、チャド共和国の首都ンジャメナとフランス・マルセイユを経由してパリに向かう予定であった、フランス航空会社UTA（Union des Transports Aériens）航空の772便が爆発、サハラ砂漠に墜落し、170名が死亡するという事件が起き、その2か月後には、コロンビアのアビアンカ航空203便がボゴタを離陸後、爆破により墜落し107名が死亡する事件が起こった。

これらの爆破事件を受けて、国際民間航空機関（ICAO: International Civil Aviation Organization）において「可塑性爆薬探知のための識別措置に関する条約」が1991年に制定され（1998年発効）、新たに製造する軍用爆薬RDXやHMX等に関して、探知剤の添加が義務付けられた。また、米国連邦航空局（FAA: Federal Aviation Administration）に航空荷物内の爆薬を検知する装置の開発を指示する法律が、アメリカ連邦議会を通過した。ただし、この法律は航空会社に装置の使用を義務づけるものではなかった。

1992年には、FAAは、航空保安研究所（Aviation Security Laboratory）を設立し、3年間技術者たちは国内技術のみによる爆薬検知装置を研究し、荷物中の隠匿物を検知する巨大な装置を完成させた。1995年に、政府はこの装置が爆薬を検知し、テロリストは搭乗することができないであろうことを認めたが、上記法律は航空会社に装置の使用を義務付けるものではなかったため、米国内空港はどこもこの装置を購入しなかった。

翌年、別の航空機爆発事件が起こった。1996年7月にTWA（トランスワールド航空）800便がニューヨーク市の沿岸に墜落、230名が死亡したのである。後にこれは機械的欠陥が原因であることが解明されるが、その時点では爆薬によるテロであると考えられた。政府はFAAが認証した爆薬検知装置を購入し2016年までにすべての米空港に配備させるという計画を立てた。

2001年の9.11テロ事件の後、その期限はアメリカ連邦議会の決議により前倒しされた。米国同時多発テロを契機に、米国は民間航空保安を担当する部署として、国土安全保障省（DHS: Department of Homeland Security）の新設を同年11月に上院本会議で可決し、運輸保安管理局（TSA: Transportation Security Administration）を設置すると共に、429の全米国民間空港の保安検査員（約44,000人）を連邦職員（国家公務員）とし、保安検査の責任が国にあることを明確にした。またこれを受けて、バルク検査方式の爆薬検知装置としてX線CT技術を採用したEDS (Explosives Detection System) 約1,100台、トレース検査方式の爆薬検知装置としてイオン移動度測定技術を採用したETDS (Explosives Trace Detection System) 約4,800～6,000台が、米国429空港に整備された。テロ攻撃により、爆薬検知装置を2002年の終わりまでに429箇所の民間空港に配備することが法律で定められたのである。FAAがそれらすべての装置が使用可能な状態であると判断するまでに、5年以上がかかった。

ICAOにおいても、航空保安対策の国際標準を策定しており、わが国においてもそれに適合した保安対策を実施している。2002年2月には閣僚級会議が開催され、民間航空の安全と保安に対する政府の責任を強調することが確認され、航空保安対策を強化する宣言が採択された。

このような情勢の中で、テロ対策強化に向けた連携に関して国際的に議論が行われ、2001年米国同時多発テロ以降、サミットにおいても毎回議題にあげられている。<sup>[2]</sup>

表 1.1-1 G8 サミットにおけるテロ対策の強化と国際連携の合意

2002年	カナナスキス・サミット：交通保安に関するG8協調行動
2003年	エビアン・サミット：対テロ行動計画
2004年	シーアイランド・サミット：安全かつ容易な海外渡航イニシアティブ
2005年	グレンイーグルズ・サミット：テロ対策に関するG8首脳宣言
2006年	サンクトペテルブルグ・サミット：テロ対策に関するG8首脳宣言
2007年	ハイリンゲンダム・サミット：テロ対策に関するG8首脳声明
2008年	北海道洞爺湖・サミット：テロ対策に関するG8首脳声明
2009年	ラクイラ・サミット：テロ対策に関するG8宣言
2010年	ムスコカ・サミット：テロ対策に関するG8首脳声明
2011年	ドーヴィル・サミット：自由及び民主主義のための新たなコミットメント
2012年	キャンプ・デービッド・サミット：キャンプデービッド宣言
2013年	ロック・アーン・サミット：首脳コミュニケ
2014年	ブリュッセル・サミット：ボコ・ハラム等のテロ行為非難とテロを抑止し対処するため協力する決意を再確認すること等を盛り込んだ首脳宣言
2015年	エルマウ・サミット：野蛮なテロ行為に苦しむ全ての国や地域と共に結束すること等を盛り込んだ首脳宣言

2011年9月には、ニューヨークにおいて、グローバル・テロ対策フォーラム（GCTF：Global Counterterrorism Forum）設立会合が開催され、日本からも外務大臣が出席した。GCTFとは、テロ対策に係る新たな多国間の枠組みとして、以下を目的に米国により提唱され設置されたものであり、日本を含む29カ国及びEUがメンバーとなり、国連がパートナーとして参加している。

- 1) 実務者間の経験・知見・ベストプラクティスの共有
- 2) 法の支配，国境管理，暴力的過激主義対策等の分野におけるキャパシティ・ビルディングの実施等

一方、2009年12月25日に、オランダ・アムステルダムから米国・デトロイトに向かっていたデルタ航空機内に、爆薬が持ち込まれるという爆破テロ未遂事件が起こった。犯人は爆薬に着火しようとして機内で取り押さえられたが、軍用爆薬であるペンスリット爆薬（PETN）約80gおよび起爆剤として反応性の高い過酸化アセトン（TATP）が持ち込まれたと報告されている。この事件では金属製の起爆装置は持ち込まれず、犯人は爆薬を衣服下に隠して持ち込んだため、各国の空港において金属探知に代わる旅客検査装置の導入・検討が一気に進んだ。我が国においても2010年度に成田空港にて、衣服下に隠匿した物質の検知が可能なボディースキャナの実証試験が、2010年7月に実施された。<sup>[3]</sup>

表 1.1-2 世界の航空機爆破事件(未遂含む)<sup>[4][5]</sup>

	発生日	機種・便名	爆発物	概要
1	1982.08.12	パン・アメリカン航空 830 便 成田→ホノルル	軍用爆薬 PETN	ホノルル空港に進入中、高度約 28,000 ft 付近で後部座席右側付近で爆発。死亡者 1 名、負傷者 15 名、当該機は運航に支障なく、ホノルル空港に着陸した。
2	1985.06.23	エア・インディア 182 便、アイルランド沖大西洋上空 カナダ太平洋航空 003 便 バンクーバー→成田	産業爆薬ダイナマイト	大西洋上を飛行していたエア・インディア 182 便がアイルランド西方海上で墜落し、搭乗していた乗員乗客 329 名全員が死亡。 成田空港に到着したカナダ太平洋航空機が受託手荷物を取り下ろしていたところ爆発した。これにより、作業をしていた 2 名が死亡。4 名が負傷。同時多発テロ事件。

	1987.11.29	大韓航空 858 便 バクダッド→ アブダビ→バ ンコク→ソウ ル	軍用爆薬、液体爆薬	インド洋上空で爆発が発生し、航 空機が墜落、115 名が死亡。偽造 パスポートを使い日本人に成り 済ました北朝鮮の工作人员によっ て、飲料ガラスボトルに入れられ た液体爆薬が持ち込まれていた。
3	1986.10.26	タイ国際航空 620 便 マニラ→大阪	手榴弾	室戸岬上空付近を航行中、機内 で、乗客の暴力団員が密輸目的で 持ち込んだ手榴弾の爆発。機体後 部を損傷したため大阪国際空港 に緊急着陸した。乗員・乗客、計 14 名が重傷。
4	1988.12.21	パンアメリカ ン航空 103 便 フランクフル ト→ロンドン →NY	軍用爆薬プラスチック 爆弾 (semtex、C-4 の類似品)、携帯ラジ オが時限装置	英国ヒースロー空港を飛びたっ た後、スコットランドの Lockerbie 上空で爆破され、270 名が死亡した。
5	1989.9.19	UTA 航空 772 便 コンゴ共和 国・ブラザビル →チャド・ンジ ャメナ→フラ ンス・マルセイ ユ→パリ	軍用爆薬 PETN	UTA 航空 772 便が、ヌジャメナ の空港を離陸後、35,000 フィート を巡航中に貨物室で爆発し、操縦 席付近が最初に分断、胴体などの 主要部分はヌジャメナの北西約 650Km ニジェール中部ビルマ付 近のサハラ砂漠に墜落した。この 事故で乗員 14 名、乗客 156 名の 合わせて 170 名全員が死亡した。
6	1989.11.27	アビアンカ航 空 203 便 コロンビア・ボ ゴタ→カリ	爆薬 (種類は不明)	コロンビアの首都ボゴタのエル ドラルド国際空港を離陸直後に 爆発、6 名の搭乗員、乗客 101 名、 地上にいた 3 名の合計 110 名が死 亡した。
7	1994.12.11	フィリピン航 空 424 便 マニラ→セブ →成田	ニトログリセリンま たはニトロセルロー ス系の爆薬	成田に向けて南大東島付近上空 を飛行中、機体中央部右側の座席 下付近で爆発物が爆発し、那覇空 港に緊急着陸した。これにより、 爆発箇所付近の座席の日本人乗

				客1名が死亡、10名が負傷した。
8	2001.12.22 (未遂)	アメリカン航空 63 便 パリ→マイアミ	手製爆薬 PETN、有機過酸化物	乗客が靴の先から突き出た導火線のようなものに火をつけようとしているのを女性の客室乗務員が見つけ、格闘の末、他の乗客や乗員とともに取り押さえた。手製爆薬が靴底に仕込まれていた。
9	2004.8.25	シベリア航空 1047 便(モスクワ→ソチ) ボルガ・アビア エクスプレス 1303 便(モスクワ→ボルゴグラード) ロシア旅客機同時爆破テロ	軍用爆薬 RDX	ボルガ・アビアエクスプレス航空、モスクワ南方約 180km のトゥーラ州ブチャルキ村近郊に墜落、44 名全員死亡。シベリア航空、モスクワの南方約 1000km の同国ロストフ州 Millerovo 近郊で墜落、46 名死亡。チェチェン人女性 2 名による犯行とされる。
10	2006.8.9 (未遂)	ロンドン旅客機爆破テロ未遂事件(米国、カナダ行等)	手製爆薬、液体爆薬	爆薬の原料をペットボトルに分割して運んでいた。これが、飲料水等の液体類の機内持ち込み制限の契機となった。
11	2009.12.25 (未遂)	ノースウエスト航空 253 便(デルタ航空運航) オランダ・アムステルダム→米国デトロイト	軍用爆薬 PETN、TATP	ナイジェリア人の男による爆破未遂事件。PETN を下着に隠して機内に持ち込むことに成功したが、機内で取り押さえられ爆破は未遂に終わった。
12	2010.10.29 (未遂)	イエメンから米国向けの航空貨物機内	軍用爆薬 PETN	プリンター用トナーカートリッジ中に PETN、時限装置、起爆装置を仕掛けたものが発見された。
13	2015.10.31	ロシア・コガリムアビア 9268 便(国際旅客チャーター便)	軍用爆薬 TNT	シャルム・エル・シェイク国際空港(エジプト)を離陸してプルコヴォ空港(ロシア・サンクトペテルブルク)に向かっていたとこ

		シャルム・エル・シェイク プルコヴォ空港		ろ、シナイ半島北部に墜落した。 乗客乗員 224 人全員が死亡。
--	--	-------------------------	--	-------------------------------------

## 1.2 危険物の定義

輸送における危険物とは、一般に、輸送中に、人の安全・健康、運航の安全、もしくは機体・施設その他の財物に危険を及ぼす恐れがある物品または物質のことである。危険物の輸送は、基本的に、一定の安全要件を満たしている場合に限り、貨物として運送することが認められている。危険物ではあるが旅客の移動に随伴する必須品とみなされる物品または物質については、例外的に「手荷物として輸送可」となっているが、この場合、手荷物として認められている危険物の品目・条件に完全に合致することが要求されている。輸送における危険物は、国際連合危険物輸送勧告モデル規則（United Nations Recommendations on the Transport of Dangerous Goods – Model Regulations）において表 1.2-1 のように9種類（Class 1~Class 9）に分類されており、本研究の主な検知対象とする火薬類は Class 1 として分類されている。

表 1.2-1 国際連合危険物輸送勧告による危険物分類<sup>[6]</sup>

分類 (Class)	区分 (Division)
1.火薬類	1.1 大量爆発の危険があるもの 1.2 飛散の危険性があるが大量爆発しないもの 1.3 火災発生の危険性があり,弱い爆風またはわずかな飛散の危険性があるが大量爆発はしないもの 1.4 著しい危険性を有しないもの 1.5 感度はきわめて低い大量爆発の危険性のあるもの 1.6 感度がきわめて低い大量爆発の危険性がないもの
2.高圧ガス類	2.1 引火性ガス 2.2 非引火性ガス・非毒性ガス 2.3 毒性ガス
3.引火性液体類	
4.可燃性固体類	4.1 可燃性固体 4.2 自然発火性物質 4.3 水反応性可燃物質 (DWW)
5.酸化性物質類	5.1 酸化性物質 5.2 有機過酸化物質
6.毒物類	6.1 毒物 6.2 病気を移しやすい物質
7.放射性物質等	
8.腐食性物質	
9.有害性物質	



本勧告は、国際的な危険物の輸送における安全性を確保するために国際連合に設置された国際連合危険物輸送専門家委員会により2年毎に改訂が行われている。

本勧告で定められたモデル規則は、輸送モードごとの危険物輸送規則に改訂ごとに取り入れられ、さらに条約締結国の国内法令に取り入れられるという仕組みになっている<sup>[7]</sup>。海上輸送においては、国際海事機関（International Maritime Organization: IMO）が、国連モデル規則を基に国際海上危険物規程（International Maritime Dangerous Goods Code: IMDG コード）を定めており、SOLAS 条約（International Convention for the Safety of Life at Sea, 海上における人命の安全のための国際条約, 1974）によって国内規則への取り入れが義務化されている。これに従って、IMDG コードの内容は、日本の国内法である船舶安全法の危険物船舶運送及び貯蔵規則に取り入れられ、危険物を船舶で輸送する場合には本規則に従って安全輸送がされることとなっている。

航空輸送においては、ICAO が、国連モデル規則を基に、航空機による危険物の安全輸送に関する技術指針（Technical Instructions for the Safe Transport of Dangerous Goods by Air）を定めている。これにより追加採択された変更点は原則全てが業界団体である国際航空輸送協会（International Air Transport Association: IATA）の危険物規則（Dangerous Goods Regulations: DGR）が定める危険物規則書に取り込まれ、更に各国政府の固有追加要件（State Variations）及び各航空会社固有の追加要件（Operator Variations）も収録されており、航空会社の実務に活用されている。本技術指針は、シカゴ条約により、締結国においては義務化されており、日本の航空法にも取り入れられているが、実用上はIATA の定めた DGR も用いられている。また、航空法においては、国連で定められた危険物の他に、ハイジャック防止を目的として銃刀類の持ち込みも禁止されている。

なお、Class 7 分類の危険物である放射性物質輸送については、国際原子力機関（International Atomic Energy Agency: IAEA）によって、放射性物質安全輸送規則 SSR-6 として安全要件が定められ、国連モデル規則に反映され、IMDG コードおよび ICAO 技術指針に取り入れられる。

以上のように我が国における危険物輸送は、海上輸送や航空輸送において国際規則に準じた法となっている。一方で、島国である我が国には越境を要する陸上輸送がほとんど存在しないため、国際化が遅れており、消防法における危険物の分類は、国際的な規則との違いが大きいことが知られているが、一部、平成10年の改正で国際的な分類との整合がとられた。

航空危険物のうち爆発物と呼ばれる危険物は、クラス1の火薬類、クラス4の自己反応性物質を含む可燃性固体および自己発熱性物質を含む自然発火性物質、クラス5.2の有機過酸化物質などをあげることができる。また、クラス5.1の酸化性物質が可燃性物質と混合した系も爆発物となる可能性がある。

### 1.3 爆薬の種類<sup>[8]</sup>

化学物質のうち、化学的に反応性に富んだものをエネルギー物質という。反応性物質には、単独で反応性に富んだ自己反応性物質と、2つ以上の化学物質の混合物が反応性に富んだ反応性混合物とがある。反応生成物の持つエネルギーを有効に利用する場合、その物質をエネルギー物質と呼び、爆発物とは、高いエネルギーを含有するエネルギー物質であって、火薬類取締法により規定されたものをいう。爆発物の主な原子団とその特徴は図 1.3-1 のとおりである。



図 1.3-1 爆発物の構成元素

アセチレン系・アゾ系化合物は、多くが液体または気体で存在するため、持ち歩きが不便であり、感度が高すぎて不安定である。一方、各種金属窒素系化合物は固体であるが感度が極めて高く、各種の方法で検知可能である。ニトロ系爆発物は安定性にも優れ、感度も容易に調整でき、使用実績も多く、種類も多様である。爆発物の大半はこれらの物質に各種添加剤等を加えて、固体化したものである。従ってこれらの物質が持っている原子団に着目することは効果的な検知を可能とする。

火薬類は様々な観点から分類されているが、法規、組成、性能、用途から分類したものを表 1.3-1 に示す。ここでいう法規とは、経済産業省が定める火薬類取締法を指す。

表 1.3-1 火薬類の分類

分類基準	分類名	内容	具体例
法規	火薬	推進的爆発の用途に供せられるもの	黒色火薬、無煙火薬、発射薬、過塩素酸塩を主とする火薬、硝酸塩を主とする火薬等
	爆薬	破壊的爆発の用途に供せられるもの	DDNP 等の起爆薬、TNT、RDX、HMX 等の軍用爆薬、ニトログリセリン、ダイナマイト、カーリット、スラリー爆薬、エマルション爆薬、ANFO 爆薬、過塩素酸塩を主とする爆薬、硝酸塩を主とする爆薬等

	火工品	火薬、爆薬を使用してある目的に適合するように加工したもの	電気雷管、工業雷管、実包、空包、導爆線、煙火等
組成	化合火薬類	分子内に酸素の放出しやすい特性基を有する単味の物質である。硝酸エステル、ニトロ化合物、起爆薬に属するもの	TNT、RDX、HMX、PETN、PbN6、NG、HNS、DIPAM、DDNP、テトラセン、トリシネート等
	混合火薬類	燃料(可燃物)と酸化剤との混合物からなる火薬類である。火薬(過塩素酸塩を主とする火薬、硝酸塩を主とする火薬、等)、爆薬(同左を主とする爆薬、硝酸エステル/ニトロ化合物を主とする爆薬、等)	黒色火薬、無煙火薬、コンポジット推進薬、ダイナマイト、カーリット、スラリー爆薬、エマルジョン爆薬、ANFO 爆薬等
性能	火薬	主として推進効果を利用したもの	黒色火薬、無煙火薬、コンポジット推進薬、発射薬、コンクリート破砕器等
	爆薬	主として破壊効果を利用したもの	ダイナマイト、カーリット、スラリー爆薬、エマルジョン爆薬、ANFO 爆薬、TNT、RDX、PETN、HMX、DDNP 等
用途	産業用火薬		コンクリート破砕器、黒色火薬、雷薬、煙火等
	産業用爆薬		ダイナマイト、カーリット、スラリー爆薬、エマルジョン爆薬、ANFO 爆薬等
	軍用火薬		黒色火薬、発射薬、推進薬(無煙火薬)等
	軍用爆薬		TNT、RDX、HMX、PETN、PBX、HNS、DIPAM 等
	その他火薬		ロケット用固体推進薬、液体推進薬、ガス発生剤等
	その他爆薬		DDNP、雷汞、アジ化鉛、トリシネート、NG、Ng 等

(1) 化合火薬類

① ニトログリセリン (NG) およびニトログリコール (Ng)

ニトログリセリン (NG) は 3 価のアルコールであるグリセリン  $C_3H_5(OH)_3$  の三硝酸エステルであり、ニトログリコール (Ng) は 2 価のアルコールであるエチレングリコール  $C_2H_4(OH)_2$  の二硝酸エステルである。本来はそれぞれ、三硝酸グリセリン、二硝酸エチレングリコールと呼ばれるべきであるが、慣用的にニトログリセリン、ニトログリコールと呼ばれている。

ニトログリセリンは、1846 年にイタリアの化学者 Sobrero によって初めて合成されたが、その鋭敏性のため、1864 年に Nobel が珪藻土に浸み込ませて安定化させたダイナマイトを発明するまであまり注目されなかった。但し、NG は凝固点が  $13.2\text{ }^\circ\text{C}$  であるため冬季には凍結が起これ、液体と固体の混合状態は衝撃・衝撃感度は液体よりも高くなることから、ダイナマイトが発明されてからも凍結したダイナマイトの取り扱い中の事故が冬場には頻繁に起こっていた。

ニトログリコールは、1870 年に Henry が初めてエチレングリコールから合成した。ニトログリコールはニトログリセリンとよく似た性状、爆発性を有す。ニトログリコールの凝固点は  $-22.7\text{ }^\circ\text{C}$  であり、ニトログリセリンに混ぜることによってニトログリセリンの凝固点を低下させることができる。特に、NG:Ng=6:4 で凝固点が  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  前後となり、実用上凍結することはなく、凍結ダイナマイトの取り扱い中の事故は皆無となっている。開発当時は、原料のエチレングリコールが非常に高価であったので、不凍ダイナマイトに一部使用されただけであったが、第 2 次世界大戦後の石油化学の発展により、エチレングリコールが安価に入手できるようになってから、広範に使用され始めた。NG と Ng の比較表を表 1.3-2 に示す。

表 1.3-2 ニトログリセリンとニトログリコールの性質、性能比較

	ニトログリセリン (NG)	ニトログリコール (Ng)
分子量	227.1	152.1
比重 (25 $^\circ\text{C}$ )	1.59	1.48
凝固点	13.5 $^\circ\text{C}$	-22.7 $^\circ\text{C}$
外観	無色透明ないし淡黄色液体	無色透明ないし淡黄色液体
爆発熱	4422 J/g	6841 J/g
爆速	低速爆ごう (LVD) : 1,600~2,000 m/s 高速爆ごう (HVD) : 7,300~8,000 m/s	

② ジエチレングリコールジナイトレート (DGDN)

ジエチレングリコール  $O(CH_2CH_2OH)_2$  の二硝酸エステルであり、分子量が 169.1、融点  $2\text{ }^\circ\text{C}$ 、比重 1.38 の無色油性物質である。爆発熱は 4381 J/g ( $H_2O$  gas)、爆速

は 6,600 m/s といずれも、NG および Ng に比べて低いが、感度が鈍感で、ニトロセルロースによるゲル化性もすぐれているため、欧米ではダブルベース無煙火薬、推進薬およびダイナマイトに使用されている。

### ③ ニトロセルロース (NC)

セルロース（繊維素）を硝化して得られる硝酸エステルで、正しくは硝酸セルロースと呼ぶべきであるが、慣用的にニトロセルロースと呼ばれている。ニトロコットン、綿薬、硝化綿などの別称がある。

1845 年に Schönbein が初めて合成したと言われており、当時のヨーロッパで各種の用途で注目を浴びた。ニトロセルロースは圧搾物では爆轟する性質を有し、乾燥した窒素量の高いニトロセルロースを圧搾すると雷管で起爆できる。乾燥状態では取り扱いが鋭敏なため、湿状として圧搾した場合でも適当な伝爆薬を用いると爆轟させることができ、一時砲弾の炸薬として使用された。

セルロースは化学式で  $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$  と表されるが、 $n$  の数は 2000~3000 で一定せず長い鎖状であるため、全ての水酸基が硝酸エステル化されるものではない。どの程度の水酸基がエステル化されているかを示す指標として窒素量が用いられる。

$$\text{窒素量 (\%)} = \frac{\alpha N}{C_6H_7O_2(OH)_{3-\alpha} \cdot (ONO_2)_\alpha} \times 100$$

理論上は窒素量 14.14 % まで可能であるが、実際上は 13.5 % 位が工業的製法の最大窒素量である。窒素量毎に名称および一般的用途が異なる。これはニトロセルロースの溶剤への溶解度が窒素量によって著しく変わるからであり、その一例を表 1.3-3 にまとめる。

表 1.3-3 ニトロセルロースにおける窒素量による分類

名称	ニトロセルロース窒素量 (%)	溶解性 (%)			用途
		エーテル	エチルアルコール	ニトログリセリン	
強綿薬	12.7~13.5	95~100	不溶 <10	不溶	無煙火薬用 発射薬
弱綿薬	11.7~12.7	75~100	<50 <50	僅溶 甚溶	発射薬 ダイナマイト
	11.0~11.7	80~100	<50 50~100	僅溶 僅溶	フィルム・セルロイド
脆綿薬	10.0~11.0	95~100	<50	僅溶	塗料

### ④ ペンスリット (PETN)

ペンタエリスリトールの四硝酸エステルであり、ペンタエリスリトールテトラナ

イトレート（四硝酸ペンタエリスリトール）が正式名称である。分子量は 316.2 で、斜方晶系の無色の結晶であり、融点 141.3 °C、比重 1.77 である。水にはほとんど溶解せず、アルコール、エーテル、ベンゼンには僅かに溶け、アセトン、酢酸メチルにはかなり溶解する。通常は原料のペンタエリスリトールを濃硝酸と反応させて製造され、化学式は  $C(CH_2ONO_2)_4$  である。

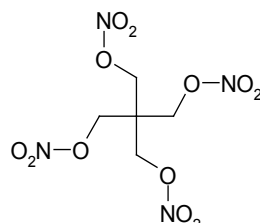


図 1.3-2 ペンスリット (PETN) の構造式

爆発熱は 5945 J/g ( $H_2O$ gas)、爆速は比重によって異なるが、比重 0.85 で 5330 m/s、1.5 で 7600 m/s、1.7 で 8300 m/s と高い値を示す。爆発威力が大きい、熱に対して鈍感、自然分解を起こしにくい、など爆薬として優れた特徴を持つ。その他樹脂類と混合してプラスチック爆薬として用いられる。

#### ⑤ トリニトロトルエン (TNT)

TNT は 2,4,6-トリニトロトルエンの略称で、トロチル、トリトン、トーリット、トリリットの別称がある。構造式は次の通りで、分子量は 227.1 である。

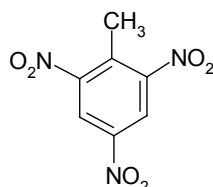


図 1.3-3 トリニトロトルエン (TNT) の構造式

比重 1.654、融点 80.8 °C の結晶性固体で純粋なものは無色を呈すが、工業品は淡黄色ないしクリーム色である。室温安定相である単斜晶系のものと室温準安定相である斜方晶系のものとがあり、結晶多形の存在が知られている。日光にさらされると、キノンオキシム誘導体を生じ、漸次茶褐色に変色していくので、元陸軍では茶褐薬と呼ばれていた。爆発熱は 4393 J/g ( $H_2O$ gas)、爆速は 6900 m/s (比重 1.6) である。衝撃や熱に対してきわめて鈍感、毒性が少ない、金属を腐食しない、など優れた特性を持つため、爆薬として広く用いられている。水に対する溶解性はほとんどないが、アルコール、エーテルには僅かに溶け、アセトン、ベンゼン、トルエン、四塩化炭素には易溶である。TNT は第一次世界大戦から使用されている

最もポピュラーな軍用火薬といえる。工業的には、通常はトルエンを一次硝化によりモノニトロトルエンとし、次いで二次硝化によりジニトロトルエンとし、更に三次硝化によりトリニトロトルエンとする三段階硝化法によって製造されている。1890年にドイツで生産が開始され、第二次世界大戦以降多用された。硝安と混合してアマトールとして、アルミ粉と混合してトリトナールとして、RDXと混合してコンポジションBとしても使用されている。

## (2) 高性能爆薬

高性能爆薬は化学的に生産されたもので、ワックスや油脂を加えてプラスチック爆弾として使用されることが多い。アメリカ軍で使用されるC4(コンポジション4)が有名である。高性能爆薬はワックスなどを加えることで安定した固形物質となり外部からの圧力(被弾、引火)等で暴発することがない。プラスチック爆弾は主に粘土状でプラスチックのケースで覆って支給される。必要量をナイフなどで切り出して自由に使用できる他、火をつければ固形燃料の代わりとしても利用できる。白色のC4、黄色のC3が有名でTNTと並ぶ軍用の主要爆薬である。

### ① ヘキソゲン/RDX (サイクロナイト)

シクロトリメチレントリニトラミン(1,3,5-トリニトロ-1,3,5-トリアジナン)あるいはヘキソゲンともよばれる無色の結晶体である。ニトラミン結合-N-NO<sub>2</sub>を3個有しており、融点205℃、密度1.816×10<sup>3</sup>kg/m<sup>3</sup>、爆速は8750m/sである。化学式C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>で示されることから、燃焼生成物がCO<sub>2</sub>であるとする酸素不足となる。燃焼温度が3200Kにも達するので、CO<sub>2</sub>が解離してCOが生成されることから、この場合には酸素の過不足のないエネルギー物質となる。TNTに代わる高性能爆薬として英国で開発された。RDX(Research Department Explosive)の略称が用いられる。主に軍用、特にTNTと混合され使用される爆薬で第二次世界大戦以降多く使用されている。シクロトリメチレン、トリニトロアミンの化合物であり、中感度で大きな爆発力がある。単独では主に起爆装置や信管に使用されるなど用途も広い。

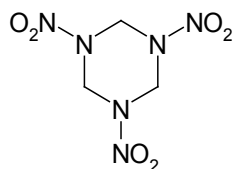


図 1.3-4 RDX (ヘキソゲン) の構造式

### ② テトリル

トリニトロフェニルメチルニトラミンあるいはテトラニトロメチルアニリンともよばれる結晶状の物質である。それ自体が爆薬となり、密度によっても異なる

が、爆速は 7800 m/s であり、発火点 190 °C である。

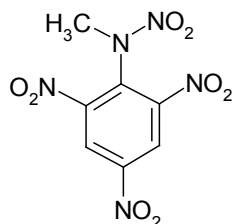


図 1.3-5 テトリルの構造式

### ③ HMX

シクロテトラメチレンテトラニトラミンあるいはオクトーゲンともよばれる無色の結晶体である。結晶構造には  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$  の 4 種類がある。ニトラミン結合  $-N-NO_2$  を 4 個有しており、融点 282 °C、密度  $1.9 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 、爆速 9100 m/s である。化学式  $C_4H_8N_8O_8$  で示されるように、燃焼生成物が  $CO_2$  であるとする酸素不足となる。RDX と同様に燃焼温度が 3200 K にも達するので、 $CO_2$  が解離して CO が生成されることから、この場合には酸素の過不足のないエネルギー物質となる。

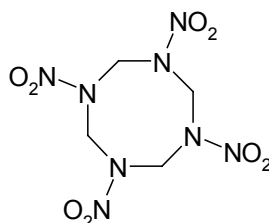


図 1.3-6 HMX (オクトーゲン) の構造式

## (3) 酸化剤

### ① 過塩素酸アンモニウム (AP)

過安ともよばれ、化学式  $NH_4ClO_4$  で示されるように、酸素原子を多く含んでいることから、酸化剤としての役割を有している。衝撃感度が低く、熱的にも安定であり、取り扱いやすい。白色の結晶体であり、加熱されると、分解して酸化性の強い過塩素酸ガス  $HClO_4$  を生成する

### ② 硝酸アンモニウム (AN)

硝安とも呼ばれ、化学式  $NH_4NO_3$  で示されるように、金属原子とハロゲン原子を含まない物質であり、酸化剤として用いられる。軽油や灯油を混合した爆薬 (硝安油剤爆薬) で、非常に爆発しにくい、安価な上に、安全性が高い。Ammonium Nitrate Fuel Oil explosive から ANFO (アンホ) 爆薬とも呼ばれる。

## (4) 発射薬

### ① 黒色火薬



硝酸カリウム（硝石）75%、硫黄10%、木炭15%を混合したもの。花火の打ち上げや、導火線の心薬に用いられる。吸水性が高いため湿気に弱く、静電気や衝撃に敏感なため爆発事故も多い。以前は製造工場で原料を攪拌するローラーが容器の底と衝突して爆発する事故が多発したが、現在は容器の底と直接接触しないような懸架式ローラーになっているため、製造段階での爆発事故はほとんどない。花火などをほぐして遊ぶと、中に入っている黒色火薬が静電気や摩擦などで発火する可能性があるため、花火に注意書きがされている。低感度で爆発力も小さいことから一般生活でも利用される。

#### ② トーペックス

TNT、RDX、アルミニウムの混合化合物で爆発力はニトログリセリンを上回る。第二次世界大戦の魚雷や特殊部隊用の船舶破壊用爆薬として利用された。

#### ③ アマトール

旧日本軍で使用された爆薬で硝斗薬と呼ばれた。TNTと硝酸アンモニウムを主成分とする。低感度の割に爆発力が大きいことから砲弾などに利用された。

#### ④ 綿火薬

セルロース（脱脂綿など）を濃硝酸と濃硫酸の混合物により硝酸エステル化することでニトロセルロースが得られる。爆発威力は小さいが、燃焼時の発煙が少ない「無煙火薬」として銃弾や砲弾の装薬に使われる。太平洋戦争末期には、民間から「ふとん」を供出させ、綿火薬を製造した。

#### ⑤ 下瀬火薬

ピクリン酸を主原料とした黄色の火薬で、腐食性、毒性を持ち、非常に鋭敏であるが、爆発力が高い。旧日本海軍で弾薬として用いられ、日本海海戦での勝利をもたらした一因とされる。

### (5) 爆薬

#### ① ダイナマイト

ノーベルが発明した爆薬。ニトログリセリンは爆発感度が大きいため、取扱に危険が伴うが、珪藻土にしみこませると爆発感度が下がり、雷管を用いないと爆発しなくなる。日本では「松」「桐」「榎（えのき）」などのグレードに分けられている。古くから土木工事、爆薬などに使用される。非常に感度が高く取扱いも危険だが多目的に使用できるため民間、軍用を問わず使用されている。

#### ② スラリー爆薬

硝安と水の混合物を主体とする爆薬。含水爆薬、エマルジョン爆薬とも呼ばれる。耐水性が強くANFOより起爆しやすいが低温に弱い。

#### ③ カーリット爆薬

過塩素酸アンモニウムを主体とする爆薬。日本では成分の違いにより黒、紫、

樺、藍、青等に分けられている。カーリットの名前は発明者のスウェーデン人 O・B・カールソンにちなむ。

④ 笛薬

安息香酸カリウムと過塩素酸カリウムの混合物である。 燃焼時に高い音響を発生し、「笛ロケット」という種類のロケット花火等に使われる。

主に用いられる爆発物の成分を表 1.3-4 に、使用される際の複合爆発物の例を表 1.3-5 に示す。

表 1.3-4 爆発物の成分

一般名称	正式名称 (組成概略)	特徴	備考
ダイナマイト	ニトログリセリン安定剤	常温で液体。極めて感度が高い	A.ノーベルが発明 (1846)
ピクリン酸	2,4,6-トリニトロフェノール	常温で固体。金属と接触することにより極めて感度の高い金属塩が生成する。人体に影響する毒性がある。	日本では下瀬火薬として使用
TNT	トリニトロトルエン	常温で固体。	1863 開発
RDX	Hexahydro-1,3,5-Trinitro-1,3,5-Triazine	常温で固体。	第 2 次大戦中英国で開発
ペンスリット	四硝酸ペンタエリスリット	無色の結晶。水に溶けない。	

表 1.3-5 複合爆発物の例

名称	組成 (%)	用途	備考
Composition 4	RDX (97) ポリイソブタジエンバインダー (3)	軍用工作用途	プラスチック爆弾の一種
Composition B	RDX (49) TNT (51)	一般的な砲弾	ソ連の核弾頭起爆用
PBX-N106	RDX (65) ニトロ系可塑剤 ポリウレタンバインダー	サイドワインダー用炸薬	


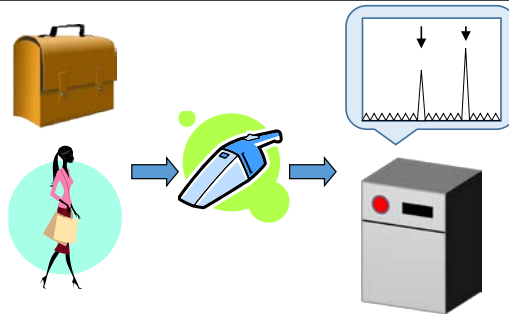
爆発物は多くの場合、複数の物質からなる混合物として、それぞれの特徴の相乗効果を利用して組み合わせて使用することが多い。

## 1.4 爆薬検知方法の種類

### 1.4.1 爆薬検知方式の分類と概略

手荷物検査装置は大きく分けると、X線透過画像などで形状や大きさを検出するバルク検査、及び犬の嗅覚や化学的分析により成分を特定するトレース検査に分類される(表 1.4-1)。

表 1.4-1 爆薬検知方式の分類と概略

方法	バルク検査	トレース検査
概要	手荷物等の容器に内包された対象を遠隔で直接探知	内包物探知対象に起因して外面に出てくる微量物質を捕捉・探知
要求感度	対象物質の危険度等に依存するが一般的には数十から数百g	対象物質の物理・化学的特性に依存するが一般的にngオーダー
所要時間	検査時間: 秒オーダー	サンプリング時間: 数十秒 検査時間: 秒オーダー
適用技術	X線CT、中性子、核四重極共鳴(NQR)	MS(質量分析)、IMS(イオンモビリティ)、GC(ガスクロマトグラフ)
イメージ		

爆発物検知の対象としては、火薬類から発生する蒸気成分、爆薬を取り扱った者の指紋への付着を介する等によりバックの表面に付着する火薬、爆薬の粒子および容器内に入れられた火薬類そのものや、起爆装置等がある。

#### ○バルク検査 (EDS)

TSA では一般に、EDS (Explosives Detection System、爆発物検知装置) と呼ばれる。手荷物内の爆発物を検知するには、火薬類を構成する元素、分子・結晶構造または起爆装置を、非接触・非破壊で検知する必要がある。このような方式を「バルク検査」と呼ぶ。現在、空港手荷物検査で用いられている方法は X 線の透過率の差を画像化するものであり、化合物の種類の特定は困難であるが、特徴的な形状を持つ起爆装置、時限装置等に関する情報が得ることができる。多くの空港に導入されている 1 方向 X 線デジタルラジオグラフィの他、米国 TSA が認証している X 線 CT 技術を用いた第 1

世代 EDS（シングル・エネルギー）、第 2 世代 EDS（デュアル・エネルギー）がある。X 線の透過率ではなく回折パターンから結晶構造を測定し物質を特定する方法も試みられ、米国 TSA に認証された装置もある。一方、中性子を用いた方法では、炭素、酸素、窒素の原子核が熱中性子を捕獲して即発ガンマ線を放出することを利用して各元素の存在割合を測定する方式であり、元素組成比から物質推定を可能とする技術である。

### ○トレース検査 (ETDS)

トレース検知には、爆薬蒸気に着目した蒸気検知と爆発物の容器表面等に指紋等で付着する火薬・爆薬成分の粒子をふき取り等で回収し分析する方法がある。上記 EDS に対して ETDS (Explosives Trace Detection System, トレース式爆発物検知装置) と呼ばれ、質量分析式、イオンモビリティ式の装置で TSA 認証を取得した製品がある。

蒸気検知においては、蒸気圧の高い主にニトロ化合物、硝酸エステル、ニトラミン等の爆薬から放出される蒸気が対象となる。蒸気圧の低いプラスチック爆薬等の可塑性爆薬に使用されるヘキサージゲン (RDX)、ペンスリット (PETN)、オクトーゲン (HMX) は直接の検出は困難であるが、1991 年に ICAO で制定された「可塑性爆薬の探知のための識別措置に関する条約」において蒸気圧の高い探知剤を添加することが義務付けられた。探知剤としては表 1.4-2 に示すニトロ化合物および硝酸エステルが最低含有量と共に指定されている。

表 1.4-2 条約で指定された探知剤とその添加量<sup>[9]</sup>

化合物名	化学式	分子量	添加量
ニトログリコール	$C_4H_4(ONO_2)_2$	152	0.2 %
2,3-ジメチル-2,3-ジニトロブタン	$C_6H_{12}(NO_2)_2$	176	0.1 %
p-ニトロトルエン	$C_7H_7NO_2$	137	0.5 %
o-ニトロトルエン	$C_7H_7NO_2$	137	0.5 %

爆発物の容器表面等に指紋等で付着する火薬・爆薬成分の粒子を対象とする方式では、対象物表面を拭き取るか、吸引機を用いて吸い込んでフィルタで捕集することになる。この方法は蒸気圧の低い爆薬でも捕集は可能であり、可塑性爆薬等を触った手で数 10 回指紋を押した後でも、1 個の指紋に数百ナノグラムの爆薬成分が付着残留することが確認されており、この方法による検知が可能であることを示している。

次に個別の技術について詳しく述べる。

## 1.4.2 バルク検査技術<sup>[9]</sup>

### (1) X線検査技術

現状の手荷物 X 線検査装置の一般的な仕様・性能は、①搬送検査可能検査物寸法は最大 幅 1000 mm × 高さ 1000 mm 程度であり、②処理能力は約 1000 個 / h の検査が行える。これは、検査物の大きさ 750 mm、検査物間隔 150 mm とした場合の処理能力であり、検査物の大きさ 800 mm、検査物間隔 200 mm とした場合には、約 720 個 / h の検査が行える。識別能は AWG (American Wire Gage) 38 ( $\phi$  0.10 mm) や AWG40 ( $\phi$  0.09 mm) であり、透過能力は 140~160 keV で鉄板 20~30 mm 厚であり、材質識別は材質識別機能により有機物、無機物の色分け表示が可能である。爆発物、麻薬等の有機物 (原子番号 10 相当以下) は橙色、軽金属物質等の無機物 (原子番号 11 から 16 相当) は灰色系緑色、濃密度の無機物 (原子番号 17 相当以降) は青色で表示している。

爆発物の密度が 1.2~1.96 g/cm<sup>3</sup> に対して、砂糖等の食物が 1.35~2.00 g/cm<sup>3</sup> であることから、検査対象物の密度情報のみでは爆発物を検知できない。誤報率は実効原子番号と質量密度の確定精度に依存し、実効原子番号と質量密度の両方の情報を併用することにより、検知精度は向上する。

デュアル・エネルギー X 線透過法は、得られる透過画像において、爆発物と背景物質の重なり問題に起因して、質量密度の確定ができないことと同時に、有機物質間の識別が可能で、実効原子番号を高精度で確定できない。

X 線散乱を併用した方法は、実効原子番号に加えて質量密度の確定も可能であるが、背景物質との分離が不十分であるので、質量密度の確定精度は低い。また、この方法は、比較的少量の爆発物の検出に限定され、さらに、手荷物の表面近傍に内在する低い実効原子番号のシート状の爆発物に限定される。

X 線回折の散乱スペクトルからは散乱物質の結晶構造についての情報が得られることから、処理速度は遅いが誤報率の低い検知が原理的には可能である。

マルチ・ビュー法と CT 法は共にトモグラフィー技術により、爆発物と背景物質の高精度分離が可能になるので、他の X 線技術に比較して質量密度の確定精度は高い。また、ビュー数と画像再構成アルゴリズムの比較から、CT 法は単位時間当たりの処理能力向上が可能でマルチ・ビュー法より実効原子番号と質量密度をさらに高い精度で確定できる。

### (2) NQR 検知技術

爆発物に含まれる窒素原子核の共鳴を用いて結晶多形をも識別して爆発物を検知する技術であり、誤報率の低減が期待できる技術である。X 線のように密度と原子番号が近い物質による検知妨害・誤報はない。しかし、金属板等に包まれた爆発物を検知することはできないという欠点も持つ。X 線検査装置と組み合わせるなどの、運用上の工夫

が必要である。

### (3) 中性子検知技術

爆発物は一般に多くの酸素を含み、窒素 N、酸素 O、及び炭素 C の元素割合が特有であることから、被検体の構成元素数密度を測定することにより、ある程度の判別が可能であることが提唱されている。中性子を用いた方法においては、各元素の原子核が熱中性子を吸収すると即発ガンマ線と呼ばれるガンマ線を放出し、このガンマ線が原子核（元素）種類ごとに固有のエネルギーを持っていることを利用して、元素数密度を測定するものである。近年、小型の中性子源と高性能のガンマ線検出器が開発されてきており、本方式による爆薬検知も不可能ではなくなっていると言える。

しかしながら、潜在的に被爆の危険性があり、遮蔽等運用の課題がある。

最近の研究開発としては、地雷探知を目的として、名古屋大学井口教授らのグループが「地雷探査用高度化即発 $\gamma$ 線分析システムの開発」(JST 人道的対人地雷探知・除去技術研究開発推進事業：H14 年度～H19 年度)<sup>[10]</sup>、京都大学吉川教授らのグループが「超小型放電型中性子源・複合型センサを用いたガンマ線計測による高性能地雷探知システムの開発」(JST 同事業：H14 年度～H19 年度)<sup>[11]</sup>により、それぞれ研究開発を行っている。

また、東京大学越教授らのグループにおいても、「テロ対策のための爆発物検出・処理統合システムの開発」(文部科学省重点研究：H17 年度～H19 年度)<sup>[12]</sup>において、小型中性子源を用いた爆薬検知の研究が実施された。

### 1.4.3 トレース検知技術<sup>[9]</sup>

#### (1) 探知犬<sup>[13]</sup>

探知犬は、空港などで隠された麻薬や爆薬を見つけるための訓練を受けた犬であり、「犬」を意味する Canine と同音異義語である K-9 とも呼ばれている。国内では、警察が警察犬を爆発物捜査犬（爆捜犬）として、財務省の税関が麻薬探知犬を爆発物探知犬として訓練して空港等に配備している。犬の、人間の数万倍といわれる嗅覚と、獲物を攻撃し獲得・独占しようとする本能を利用し、わずかな匂いでも見つけ出す。探知犬には、対象物の臭いを感じると、貨物に攻撃を与えてハンドラーに知らせるタイプのアグレッシブドッグと対象物の臭いを感じるとその場にしゃがみこんでハンドラーに知らせるタイプのパッシブドッグがいる。また、米軍用犬は9つの異なる爆発物を探知できるように訓練されている。

探知犬が ETDS より優れる点は以下の通りである。

- ・ 移動性と探知速度
- ・ 類似の匂いの対象（バックと所有者）を組合せて追跡する能力

探知犬が劣る点は以下である。

- ・ 限られた作業サイクル（例：1回に2時間の作業後20分の休憩が必要）
- ・ 定期的な再訓練が必要
- ・ 探知爆発物の正確な種類の識別ができない

探知犬は2時間の探知に対し20分の休憩が必要と言われ、45分しか集中力が持たないという実験報告もある。また、育成や訓練の費用も膨大であると言われている。

#### (2) イオンモビリティ方式検知技術（Ion Mobility Spectroscopy: IMS）

イオン移動度とは、媒質中における荷電粒子の平均移動速度を、その媒質に加えられた電場の強さで割った値であり、媒質が気体の場合には平均移動速度と気体の圧力との積を電場の強さで割ったものを指す。分子の大きさ、形状により移動速度が変化し、検出器への到達時間が異なることを利用して物質を識別するものである。イオン生成には放射性物質である Ni-63 が使用される場合が多い。生成されたイオンはドリフト領域を移動し、この時のドリフト時間からイオン化前の爆発物を識別する。

通常の IMS は反応部とドリフト部から成り、反応部では大気圧のキャリアガス（クリーンで乾燥した空気）が Ni-63 からの  $\beta$  粒子と衝突してイオン化される。この反応性イオンは爆発物分子と反応する。爆発物分子は解離反応のような他のイオン形成反応も同時に起こす。生成されたイオンの混合物は反応部とドリフト部を隔てるシャッタグリッドに到達する。シャッタグリッドはバイアス電圧がかかった薄いメッシュ状のワイヤから成り、ゲート電圧をかけることでパルス化したイオンをドリフト部に送る役割を果たす。イオンは約 1~3 kV の電界によりドリフト部（代表的には 8 cm）

の長さ方向に沿って、集電極（検出電極）に到達するまで集められ加速される。代表的な時間は 10~20 ms 程度である。選択性を最適化するために、ガスクロマトグラフィ（Gas Chromatography）と組合せた GC-IMS もある。

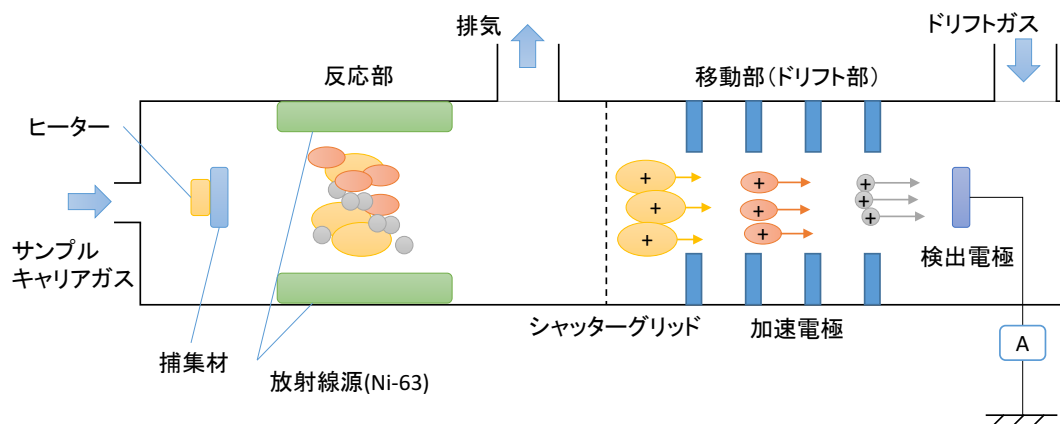


図 1.4.3-1 イオンモビリティの原理

イオンモビリティ方式では、Smith Detection 社の IONSCAN® 500DT が 2006 年、GE Ion Track 社の Itemiser3 が 2009 年に TSA 認証を取得した。また、Thermo 社の EGIS シリーズなども、各国空港に配備されている。既に製品化されて空港に配備されているトレース検査装置としては、イオンモビリティ方式のものが圧倒的に多いが、物質同定のための分解能は後述する質量分析式に劣るとされていた。しかしながら、最近の研究においては、ECR (Electron Cyclotron Resonance) イオン化等を用いて対象分子をより詳細にイオン化し IMS の分解能を向上させる試みもなされている<sup>[12]</sup>。

### (3) 質量分析式検知技術

質量分析とは、ガス状の対象物質を真空中でイオン化し、帯電したイオンを質量数  $m$  と電荷数  $z$  の比 ( $m/z$ ) に応じて分離し検出する手法である。検出されたマススペクトルから、イオン化前の対象物質を同定することが可能である。一般に、装置はイオン化部と質量分析部で構成され、真空装置が必要となるため、イオンモビリティ方式と比べて装置が大型になると言われている。

イオン化の方法は、試料分子に熱したフィラメントから放出される熱電子を衝突させることでイオン化する電子イオン化法 (Electron Ionization; EI 法)、気体に高電圧をかけることによってプラズマ化させ、さらに高周波の変動磁場を与えることによってプラズマ内部に渦電流によるジュール熱を発生させることによって得られる高温のプラズマを利用する誘導結合プラズマ法 (Inductive Coupled Plasma; ICP 法) 様々であるが、ニトロ化合物などのイオン化には、コロナ放電等を用いた大気圧化学イオン化法 (Atmospheric Pressure Chemical Ionization, APCI) が適していると言われている。APCI はニトロ化合物の電子親和力が高いことに着目し、図 1.4.3-2 に示すように試料ガスを



大気圧下で負のコロナ放電を行うことにより、次式のようにイオン化する方法である。

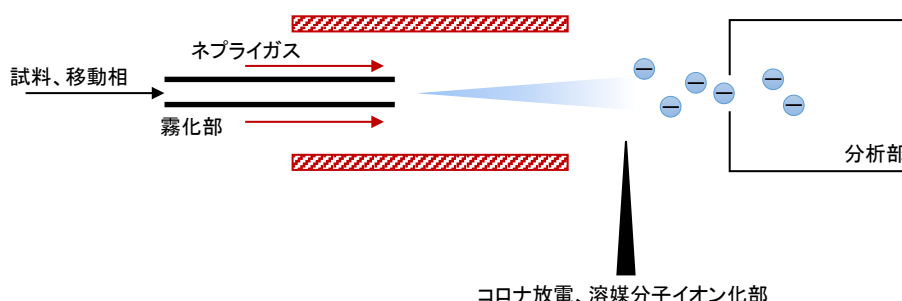


図 1.4.3-2 APCI 法の原理

質量分析部には、対象イオンを磁場中を通しローレンツ力による飛行経路の変化を  $m/z$  の分離に利用する磁場偏向型 (Magnetic Sector) や、対象イオンの  $m/z$  による飛行時間の差を利用した飛行時間型 (Time-of Flight; TOF) などがあるが、どちらも大型の電磁石が必要となったり飛行距離を長くするために装置が大型化するというデメリットがある。一方で、高周波電界による質量分離作用を利用した四重極質量分析計 (Quadrupole Mass Spectrometer: QMS) は小型化に適していると言われ、これは 4 本のステンレス又はモリブデンの円柱又は双曲性ロッドを平行に電極として設置し、相対するロッドを一对として各々に正と負の直流電圧  $U$  と高周波電圧  $V$  を重畳したものを加え、 $U$  と  $V$  とを連続的に変化させて、各質量に対応するイオンを検出するものである。

質量分析では、爆薬等の危険物に、識別のために予め添加することが義務付けられている探知剤を検出する場合もある。これは、探知剤が爆薬より蒸気圧が高くサンプリングが容易で検出しやすいからである。各種探知剤由来のイオンの分子量が既知であるので、データベースと照合する事により、探知剤の有無が判定できる。探知剤の検知による爆薬検知を目的とした最近の研究としては、東京大学越教授らによる研究「テロ対策のための爆発物検出・処理統合システムの開発」(文部科学省重点研究：H17 年度～H19 年度)<sup>[12]</sup>が挙げられる。これは、独自のイオントラップを用いた真空紫外光イオン化と同じ経路を繰り返し周回するマルチターン方式により飛行距離を長くした飛行時間 (TOF) 型の質量分析を用いた高分解能の検出方法という点で新しい試みであった。また、質量分析式装置が空港に配備されている例は少ないが、日立製作所製 DS-110E が 2005 年 4 月に TSA 認証を取得し、一部の空港に導入された<sup>[14]</sup>。

また、最近では同じく日立製作所の中央研究所による研究開発「ウォークスルー型爆発物探知システム」(H19 年度～H21 年度；JST 公募研究)により、探知剤以外の爆薬の分子イオンを直接検知する装置開発も行われている。この研究においては、最近の

爆発テロ事件に手製爆薬として多く用いられている有機過酸化物 TATP のウォークスルー検知に成功している。

#### (4) ガスクロマトグラフ式 (Gas Chromatography: GC) 検知技術

GC は、気体を移動層として用いたクロマトグラフ法である。検出器としては、電子捕獲検出器 (Electron Capture Detectors: ECD) が用いられる。

ECD はニトロ基のように電子親和力の大きい化合物に選択的に高感度を示す。Ni-63 から放出される  $\beta$  線によりキャリアガスをイオン化すると、電極間にイオン電流が流れる。ここに電子親和力の大きい試料成分を導くと、低速電子が捕らえられイオン電流を減少させる。これにより特定分子の検出を行う。ECD は環境分析や食品の残留農薬の分析によく用いられている検出器である。従来の ECD は放射線源として Ni-63 を使うため放射線管理上その使用には届出や管理が必要であったが、表示付認証機器として登録されたものには放射線取扱主任者の選定などは不要となった。また、放射線を使用せず放電を利用してガスをイオン化する非放射線式電子捕獲検出器 (Nr-ECD) も開発されている。

#### (5) 表面弾性波 (Surface Acoustic Wave: SAW) センサ<sup>[15]</sup>

波の伝搬速度が伝わる媒質に依存することはよく知られている。このため、波の伝搬速度を検出すれば結晶の情報を得ることができる。固体表面を伝搬する波動のことを表面弾性波 (SAW) と呼ぶ。弾性体として圧電結晶を利用すると、その表面に作成されたすだれ状電極により、電氣的に SAW 励起することが可能である。また、圧電結晶の材料定数が温度に依存するので、SAW の伝搬速度は温度に依存するので、温度センサとして利用できることも知られている。爆薬検知への応用が検討されているのは、気相系 SAW センサである。SAW センサ上に感応膜又はガス検知膜を設け、膜へのガス分子吸脱着により生じる質量負荷、粘弾性効果などを検出する。感応膜として、例えばガスクロマトグラフィのカラムで利用される材料が選択される。感応膜を塗布した SAW センサは、複数のガス種に対して応答するが、応答量 (例えば周波数変化) はガス種により異なる。そこで、複数の SAW センサ上に異なる応答膜を塗布し、その応答パターンからガス種の種類と濃度を識別することが可能である。

#### (6) 増幅蛍光ポリマー

ニトロ化合物や有機過酸化物に好感度に反応する増幅蛍光ポリマーを使用した爆薬検知装置が開発されている。原理としては、蛍光を持つ樹脂にニトロ化合物などの特定の化合物が付加することにより、蛍光が変化するのを検出するもので、高選択性、高感度である。現在ニトロ化合物、有機過酸化物対応の樹脂が開発され、それぞれの製品が出ている。センサ部分が小型であり、持ち運び可能なものや、爆発物処理用ロボット

のアームの先に取り付けてトレース探知を行う装置が実用化している。

(7) においセンサ (抗原抗体反応) <sup>[16]</sup>

爆薬を抗原として、それを選択的に受容する抗体を作製すれば、浮遊する爆薬分子を検知することが可能である。このような考えに基づき、抗原抗体反応を用いた爆薬検知技術も研究されている。九州大学 都甲教授らのグループでは、TNT と選択的に結合する抗体を生成することを目的として、TNT と似た構造部分を持つ複合体抗原 TNP-BSA (トリニトロフェノール-ウシ血清アルブミン) をマウスに接種し抗体を体内で生成させ、その抗体を使用することで溶液化した TNT を検出することに成功した。

## 2章 核四重極共鳴 (NQR) の原理

### 2.1 核四重極共鳴の概要と核種

原子核は、中性子と陽子の全角運動量から定まる核スピン $I$ という量子数を持つ。そして、核スピン $I$ が1以上の原子核は固有の四極子モーメント $eQ$ すなわち電荷の偏りを持つ。このような原子核が、周辺の電子分布や結合原子によって形成される不均一な電場内に存在すると、四極子モーメントと電場勾配との相互作用(四極子相互作用)により、縮退していたエネルギー準位が分裂する。この準位間エネルギーに相当する周波数の高周波磁場が原子核に与えられると、選択的な共鳴現象が引き起こされる。この共鳴現象を核四重極共鳴 (Nuclear Quadrupole Resonance: NQR) と呼び、核四極子共鳴または純四極子共鳴 (Pure Quadrupole Resonance: PQR) と呼ばれる場合もある。高周波磁場により引き起こされる磁気双極子遷移であるので、磁気副状態は $\Delta m = \pm 1$ の変化が生じる。四極子相互作用の大きさは、四極子モーメントと電場勾配の大きさに依存するため、共鳴周波数やその温度変化を測定することにより、物質内の局所場の大きさや対称性、電子状態などに関する知見が得られる。また、共鳴周波数が物質固有であることを利用して、物質の同定が可能となる。一方で、スピン格子緩和時間 ( $T_1$ ) を測定することにより、結晶中の分子運動などについての知見が得られる。

ただし、原子核は基底状態の核スピンの $I = 0$ または $1/2$ であるものが圧倒的に多いので、核四重極共鳴の観測される核種は限られている。最初に NQR が観測されたのは、 $^{35}\text{Cl}$  ( $I = 3/2$ ) と  $^{37}\text{Cl}$  ( $I = 3/2$ ) であり、これらは  $^{14}\text{N}$  ( $I = 1$ )、 $^{79}\text{Br}$  ( $I = 3/2$ )、 $^{81}\text{Br}$  ( $I = 3/2$ )  $^{127}\text{I}$  ( $I = 5/2$ ) とともに代表的な核種である。NQR が観測される  $I \geq 1$  の核種を、表 2.1-1 にまとめる。磁気共鳴定数として示した磁気回転比 $\gamma$ 及び四極子モーメント $eQ$ は、核種に固有の値であり、化学結合や電子状態により変化することはない。

表 2.1-1 核スピンの1以上の核種とその磁気共鳴定数<sup>[17]</sup>

核の種類	スピン量子数 $I$	天然存在比 (%)	磁気回転比 $\gamma \times 10^{-4}$ (rad.G <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> )	四極子モーメント ( $e \times 10^{-24}\text{cm}^2$ )
$^2\text{H}$	1	0.0156	0.411	0.00277
$^6\text{Li}$	1	7.43	0.394	0.00046
$^7\text{Li}$	3/2	92.57	1.040	-0.042
$^{10}\text{B}$	3	18.83	0.288	0.111
$^{11}\text{B}$	3/2	81.17	0.858	0.0355
$^{14}\text{N}$	1	99.635	0.193	0.02
$^{17}\text{O}$	5/2	0.037	-0.363	-0.004

<sup>21</sup> Ne	3/2	0.257	-	
<sup>23</sup> Na	3/2	100	0.707	0.1
<sup>25</sup> Mg	5/2	10.05	-0.164	
<sup>27</sup> Al	5/2	100	0.697	0.149
<sup>35</sup> Cl	3/2	75.4	0.262	-0.0789
<sup>37</sup> Cl	3/2	24.6	0.218	-0.0621
<sup>39</sup> K	3/2	93.08	0.125	0.07
<sup>40</sup> K	4	0.0119	-0.155	
<sup>41</sup> K	3/2	6.91	0.0685	
<sup>23</sup> Ca	7/2	0.13	-0.180	
<sup>53</sup> Cr	-3/2	9.54	0.151	
<sup>55</sup> Mn	5/2	100	0.663	0.6
<sup>59</sup> Co	7/2	100	0.635	0.5
<sup>61</sup> Ni	3/2	1.25	0.238	
<sup>63</sup> Cu	3/2	69.09	0.709	-0.16
<sup>65</sup> Cu	3/2	30.91	0.759	-0.15
<sup>67</sup> Zn	5/2	4.12	0.167	0.18
<sup>75</sup> As	3/2	100	0.458	0.3
<sup>79</sup> Br	3/2	50.57	0.670	0.34
<sup>81</sup> Br	3/2	49.43	0.722	0.28
<sup>85</sup> Rb	5/2	72.8	0.258	0.28
<sup>87</sup> Rb	3/2	27.2	0.875	0.14
<sup>87</sup> Sr	9/2	7.02	-0.116	
<sup>105</sup> Pd	5/2	22.23	-0.109	
<sup>127</sup> I	5/2	100	0.535	-0.75
<sup>129</sup> I	7/2	0	0.356	-0.53
<sup>133</sup> Cs	7/2	100	0.351	-0.004
<sup>135</sup> Ba	3/2	6.59	0.267	
<sup>137</sup> Ba	3/2	11.32	0.299	
<sup>197</sup> Au	3/2	100	0.0434	0.56
<sup>201</sup> Hg	3/2	13.24	-0.194	0.45
<sup>235</sup> U	7/2	0.71	0.0479	3.8

ここで、磁気回転比 $\gamma$ とは、核の磁気モーメント $\mu$ と核スピンの関係を表す係数であり、次式の関係がある。

$$\mu = \gamma \hbar I$$

以降に表 2.1-1 に示した各原子核固有の磁気共鳴定数について説明し、NQR の原理につ

いて詳細を述べる。

## 2.2 核四極子モーメント

均一な電荷分布を持つ原子核が原点  $O$  に置かれており、その原子核が  $O$  から距離  $R$  にある任意の点  $P$  に作る静電ポテンシャルについて考える。 $O$  から距離  $r$  にある電子核内の点  $Q$  に位置する単位体積  $d\tau$  が点  $P$  に作る静電ポテンシャルは核内の電荷密度を  $\rho$  とすると  $\rho d\tau / \overline{PQ}$  となる。 $\angle POQ$  を  $\theta$  とすると、 $PQ = \sqrt{r^2 + R^2 - 2rR \cos \theta}$  であり、 $R \gg r$  とすれば

$$\frac{1}{PQ} = \frac{1}{R} + \frac{r \cos \theta}{R^2} + \frac{(3 \cos^2 \theta - 1)r^2}{2R^3} + \dots$$

と展開が可能であるので、核全体から生じる点  $P$  の位置での静電ポテンシャルは

$$\int \frac{\rho}{PQ} d\tau = \frac{1}{R} \int \rho d\tau + \frac{1}{R^2} \int \rho r \cos \theta d\tau + \frac{1}{2R^3} \int \rho r^2 (3 \cos^2 \theta - 1) d\tau + \dots$$

となる。

第 1 項：原子核を点電荷とみなしたときの点  $P$  での静電ポテンシャル

第 2 項：核の電気双極子モーメントによる静電ポテンシャル

第 3 項：核の電気四極子モーメントによる静電ポテンシャル

核四極子モーメントは 2 階のテンソルであり、その各成分は次式で定義される。

$$eQ_{\alpha\beta} = \int \rho (3\alpha\beta - \delta_{\alpha\beta} r^2) d\tau, \quad \alpha, \beta = X, Y, Z$$

2 階のテンソルは楕円体を用いてあらわすことができるが、その主軸を  $x', y', z'$  とすると、

$$eQ_{x'x'} = \int \rho (3x'^2 - r^2) d\tau, \quad eQ_{y'y'} = \int \rho (3y'^2 - r^2) d\tau, \quad eQ_{z'z'} = \int \rho (3z'^2 - r^2) d\tau$$

となる。また、対角成分以外は 0 となり、対角和はゼロになる。

$$eQ_{x'y'} = eQ_{y'z'} = eQ_{z'x'} = 0, \quad eQ_{x'x'} + eQ_{y'y'} + eQ_{z'z'} = 0$$

原子核は核スピン軸  $z'$  を中心に回転対称であると考えられるので、以上の関係から

$$eQ_{x'x'} = eQ_{y'y'} = -\frac{1}{2} eQ_{z'z'}$$

の関係式が導かれる。 $eQ_{z'z'}$  成分の大きさで全ての成分の値が決定されるため、通常  $eQ_{z'z'}$  の大きさを  $eQ$  と書いて核四極子モーメントと呼ぶ。

$$eQ = eQ_{z'z'} = \int \rho (3z'^2 - r^2) dr, \quad r^2 = x'^2 + y'^2 + z'^2$$

$Q$  は面積の単位を持ち、電荷素量  $e$  を単位として表した核四極子モーメントといえることができる。

次に、単純化した 3 種類の原子核モデルを用いて核四極子モーメントを説明する。

- (i)  $z'$ 軸に沿った線分  $2l$  上に単位長さ当たり  $\rho_l$  の静電荷が均一に分布する場合

$$eQ = \int_{-l}^l \rho_l (3z'^2 - z'^2) dz' = \frac{4}{3} \rho_l l^3 > 0$$

- (ii) 半径  $a$  の球に単位体積当たり  $\rho_v$  の正電荷が均一に分布している場合

$$eQ = \int \rho_v r^2 (3\cos^2 \theta - 1) d\tau = 0$$

- (iii)  $z'$ 軸に直交した半径  $a$  の円板上に単位面積当たり  $\rho_s$  の正電荷が均一に分布している場合

$$eQ = -\int_0^a \int_0^{2\pi} \rho_s r^3 dr d\theta = -\frac{\pi}{2} \rho_s a^4 < 0$$

これらの計算結果から推定されるのは、核四極子モーメントの正負と原子核における正電荷分布の関係である。核四極子モーメントと原子核内電荷分布の関係を図 2.2-1 に示す。

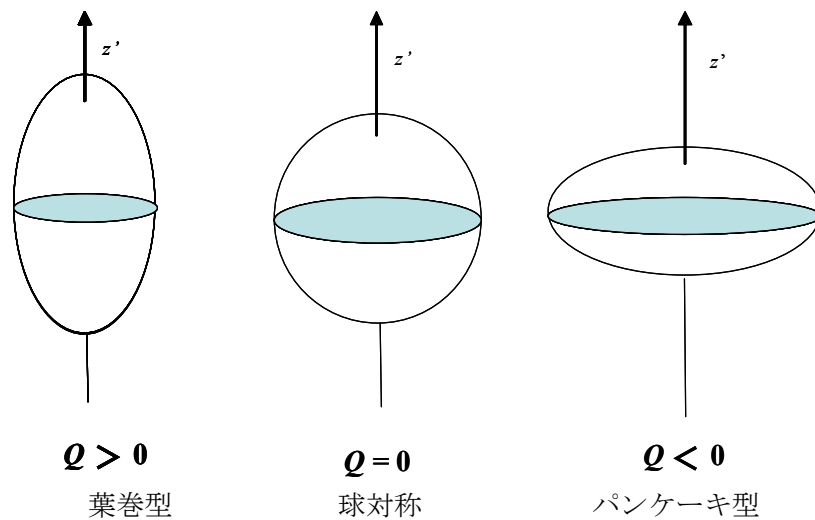


図 2.2-1 核四極子モーメントと原子核の電荷分布



### 2.3 核四極相互作用

原子核の核四極子モーメントと周辺電子や他の原子核などが作る静電ポテンシャル  $V$  との相互作用により、静電エネルギーが生じる。

$$E = \int \rho V d\tau \quad (2.3-1)$$

原子核の電荷重心を原点とする座標系で、静電ポテンシャル  $V$  を原点周りでテーラー展開すると、

$$\begin{aligned} V(x, y, z) = & V_0 + \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_0 x + \left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_0 y + \left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_0 z \\ & + \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)_0 x^2 + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial y^2}\right)_0 y^2 + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\right)_0 z^2 \right. \\ & \left. + 2 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y}\right)_0 xy + 2 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial y \partial z}\right)_0 yz + 2 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z \partial x}\right)_0 zx \right\} \\ & + \dots \end{aligned} \quad (2.3-2)$$

このとき、 $x, y, z$  軸は電場勾配の主軸である。一般に、電場においては Laplace の関係が成り立つ。

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)_0 + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial y^2}\right)_0 + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\right)_0 = 0 \quad (2.3-3)$$

仮に電場勾配が  $z$  軸に対して軸対称ならば

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)_0 = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial y^2}\right)_0 = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\right)_0 \quad (2.3-4)$$

となり、原子核の電気双極子モーメントがゼロであることを考慮すると、静電エネルギー  $E$  は

$$E = \int \rho V d\tau = ZeV_0 + \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\right)_0 \int \rho(3z^2 - r^2) d\tau + \dots \quad (2.3-5)$$

となる。ここで、第1項は全電荷  $Ze$  と静電場ポテンシャルとの静電エネルギーであり、第2項は核四極子モーメントと電場勾配との相互作用によるエネルギーである。

ここで、電場勾配の対称軸である  $z$  軸と、核四極子モーメントの対称軸である  $z'$  軸の成す角を  $\theta$  とすると、

$$\begin{aligned} \int \rho(3z^2 - r^2) d\tau &= \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \int \rho(3z'^2 - r^2) d\tau \\ &= \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) eQ \end{aligned} \quad (2.3-6)$$

となる。 $(\partial^2 V / \partial z^2)_0$  を  $eq$  とすると、核四極子相互作用エネルギー  $E_Q$  は、

$$E_Q = \frac{1}{8} e^2 q Q (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (2.3-7)$$

と表される。この式は核四極子相互作用についての古典的な式であるが、 $z$  軸と  $z'$  軸が一致している場合には  $\cos \theta = 1$  となり、核四極子相互作用エネルギー  $E_Q$  は、

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4} \quad (2.3-8)$$

となる。ここで、 $e^2 q Q$  は、核四極結合定数と呼ばれる。

量子力学的には、 $\theta$  は連続した値はとれないため、一般的に次のような離散値を導入する。

$$\cos \theta = \frac{m}{\sqrt{I(I+1)}}, \quad m = -I, -I+1, \dots, I-1, I \quad (2.3-9)$$

これを用いて核四極子相互作用エネルギー  $E_Q$  を表すと

$$E_Q = \frac{1}{2} (3m^2 - I(I+1)) \frac{e^2 q Q}{4I(I+1)} \quad (2.3-10)$$

$m = I$  の場合が、古典論にて  $z$  軸と  $z'$  軸が一致した場合に対応する。  $2(I+1)/(2I-1)$  を掛けると、

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} (3m^2 - I(I+1)) \quad (2.3-11)$$

となり、これを量子論的な核四極子相互作用と定義する。

上式に対応するハミルトニアンは、

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_Q &= \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} (3I_z^2 - I(I+1)) \\ &= \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} (3I_z^2 - I^2) \end{aligned} \quad (2.3-12)$$

ここで、 $I_z$  および  $I$  はスピン演算子を表す。

ところで、電場勾配が軸対象を持たない一般的な場合に対するハミルトニアンは、 $V_{\alpha\beta} = \partial^2 V / \partial \alpha \partial \beta$ , ( $\alpha, \beta = x, y, z$ ) として任意の  $x, y, z$  において

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_Q &= \frac{eQ}{2I(2I-1)} \{ (I_x^2 V_{xx} + I_y^2 V_{yy} + I_z^2 V_{zz}) + (I_x I_y + I_y I_x) V_{xy} \\ &\quad + (I_y I_z + I_z I_y) V_{yz} + (I_z I_x + I_x I_z) V_{zx} \} \end{aligned} \quad (2.3-13)$$

と書ける。 $x, y, z$  軸を電場勾配の主軸に一致するように選べば  $V_{xy} = V_{yz} = V_{zx} = 0$  となり、ハミルトニアンは第1項のみで表される。

電場勾配の非対称定数  $\eta$  を次式のように定義する。

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}, \quad |V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}| \quad (2.3-14)$$

これは、電場勾配の  $z$  軸に関する対称性に依存する量である。  $z$  軸が 3 回以上の対称軸となっている場合には  $\eta = 0$ 、そうでない場合には  $0 < \eta \leq 1$  の値をとる。  $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$  であるので、 $\eta$  の定義式から

$$V_{xx} = \frac{(\eta - 1)V_{zz}}{2}, \quad V_{yy} = -\frac{(\eta + 1)V_{zz}}{2}, \quad (2.3-15)$$

が得られる。このように電場勾配が軸対称性を持たない場合のハミルトニアンは、以上より、

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_Q &= \frac{eQ}{2I(2I-1)} \left\{ \frac{(\eta-1)V_{zz}}{2} I_x^2 - \frac{(\eta+1)V_{zz}}{2} I_y^2 + V_{zz} I_z^2 \right\} \\ &= \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \{ (\eta-1)I_x^2 - (\eta+1)I_y^2 + 2I_z^2 \} \\ &= \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \{ 3I_z^2 - I^2 + \eta(I_x^2 - I_y^2) \} \end{aligned} \quad (2.3-16)$$

となる。この式は、 $I_z$  の固有値  $m$  を 1 だけ増減する昇降演算子

$$\begin{aligned} I_+ &= I_x + iI_y \\ I_- &= I_x - iI_y \end{aligned} \quad (2.3-17)$$

を用いて次式のように書き直せる。

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[ (3I_z^2 - I^2) + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (2.3-18)$$

$\eta = 0$  の場合は、 $\mathcal{H}_Q$  は次式のように表される。

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [(3I_z^2 - I^2)] \quad (2.3-19)$$

核スピン演算子の行列要素は次のように表される。

$$\begin{aligned} \langle \psi_{I,m} | I^2 | \psi_{I,m} \rangle &= I(I+1) \delta_{m,m'} \\ \langle \psi_{I,m} | I_z | \psi_{I,m} \rangle &= m \delta_{m,m'} \\ \langle \psi_{I,m} | I_x \pm iI_y | \psi_{I,m'} \rangle &= \sqrt{(I \mp m)(I \pm m + 1)} \delta_{m,m' \pm 1} \end{aligned} \quad (2.3-20)$$

したがって、 $\eta = 0$  の場合は核スピン状態  $\psi_{I,m}$  が  $\mathcal{H}_Q$  の固有関数となり、核四極子相互作用によるエネルギー  $E_m$  が求まる。

$$E_m = \langle \psi_{I,m} | \mathcal{H}_Q | \psi_{I,m} \rangle = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)] \quad (2.3-21)$$

$\eta = 0$  の場合のエネルギー準位  $E_m$  は、磁気量子数  $m$  の 2 乗を含む形で表されるので、 $m = 0$  の場合を除き、二重に縮退していることが分かる。 $\eta \neq 0$  の場合、 $m = \pm 1$  の状態の縮退は解けるが、 $|m| = 1$  以外の状態の縮退は残る。

ここで、 $\eta \neq 0$  の電場勾配中におかれた核スピン  $I = 1$  を持つ原子の場合を考える。

磁気量子数は $m = -1, 0, 1$ であるが、原子核が結晶中で取りうる固有状態を、 $m = -1, 1$ の混合状態として、次のように定義する。ここで、 $I = 1$ は共通として、添え字から省略した。

$$\begin{aligned} |+\rangle &= \frac{|\psi_{+1}\rangle + |\psi_{-1}\rangle}{\sqrt{2}} \\ |-\rangle &= \frac{|\psi_{+1}\rangle - |\psi_{-1}\rangle}{\sqrt{2}} \\ |0\rangle &= |\psi_0\rangle \end{aligned} \quad (2.3-22)$$

状態 $|+\rangle$ におけるエネルギー $E_+$ は、以下の通り計算できる。

$$\begin{aligned} E_+ &= \langle + | \mathcal{H}_Q | + \rangle \\ &= \frac{1}{2} \frac{e^2 q Q}{4} \left( \langle \psi_{+1} | 3I_z^2 - I^2 | \psi_{+1} \rangle \right. \\ &\quad + \langle \psi_{-1} | 3I_z^2 - I^2 | \psi_{-1} \rangle + \langle \psi_{+1} | \frac{\eta}{2} I_+^2 | \psi_{-1} \rangle \\ &\quad \left. + \langle \psi_{-1} | \frac{\eta}{2} I_-^2 | \psi_{+1} \rangle \right) = \frac{e^2 q Q}{4} (1 + \eta) \end{aligned} \quad (2.3-23)$$

同様に、状態 $|-\rangle$ および $|0\rangle$ におけるエネルギー準位 $E_-$ および $E_0$ は、

$$E_- = \langle - | \mathcal{H}_Q | - \rangle = \frac{e^2 q Q}{4} (1 - \eta) \quad (2.3-24)$$

$$E_0 = \langle 0 | \mathcal{H}_Q | 0 \rangle = -\frac{e^2 q Q}{2} \quad (2.3-25)$$

各エネルギー準位間に相当した NQR 周波数は次式で表され、一般に $\nu_+ > \nu_- > \nu_0$ の関係が成り立つ。ただし、通常 $e^2 q Q$ の符号は磁気共鳴の実験では決定できないので、以下のように表記するときの $e^2 q Q$ は正のパラメータとして取り扱われる。

$$\begin{aligned} \nu_{\pm} &= \frac{E_{\pm 1} - E_0}{h} = \frac{e^2 q Q}{4h} (3 \pm \eta) \\ \nu_0 &= \frac{E_{+1} - E_{-1}}{h} = \frac{e^2 q Q}{2h} \eta \end{aligned} \quad (2.3-26)$$

## 2.4 核四重極共鳴の観測

対象物質に、前節の式 (2.3-26) で示した周波数の電磁波が与えられると、共鳴吸収が生じ、物質から同周波数の電磁波が発生する。この現象を核四重極共鳴と呼ぶ。エネルギー準位間の遷移は、核の磁気モーメントと電磁波の交番磁場との相互作用で起こるので、選択律は $\Delta m = \pm 1$ である。ただし核四重極共鳴では、 $I_z$ の方向に電磁波を加えることもあるので、場合によっては $\Delta m = 0$ の遷移が別に観測されることもある。窒素原子核 $^{14}\text{N}$ 等核スピン1の原子核に不均一電場がかかった場合に起こるエネルギー準位の分裂と、そのエネルギー間に起こる共鳴の計測イメージを、図 2.4-1 に示す。

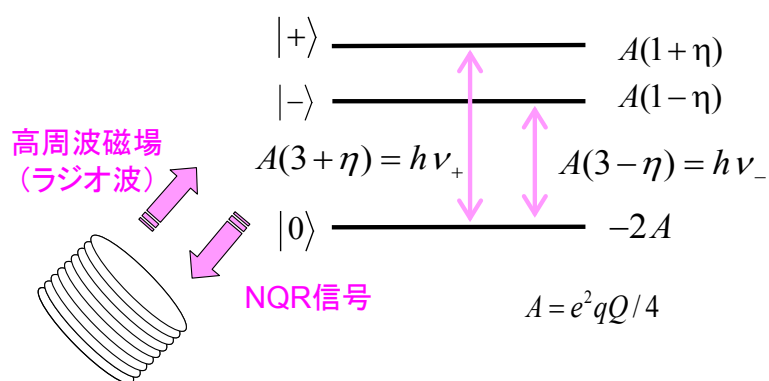


図 2.4-1 核スピン1の原子核のエネルギー準位分裂と核四重極共鳴計測  
 $e^2qQ$ は核四極結合定数、 $\eta$ は電場勾配の非対称パラメータ

窒素原子核 $^{14}\text{N}$ における典型的な NQR 周波数は0~5 MHzであり、線幅は100~1000 Hz程度である。これらの周波数はちょうどラジオ波帯に相当するため、共鳴に用いる高周波をラジオ波とも呼ぶ、また、「高周波」に対してRF(Radio Frequency)という略号がしばしば用いられる。結晶中に存在する対象原子核に対する共鳴周波数の数は、その結晶中にある結晶学的に非等価な核の数に対応して決まる。また、線幅は対象物質の結晶性に依存し、結晶性の悪い物質においては著しく広くなり信号ピーク強度は弱くなるため、検出が困難になる。

図 2.4-1 に示した $e^2qQ$ は周波数の単位で表される核四極結合定数、 $\eta$ は電場勾配の非対称パラメータである。電場勾配 $eq$ は、注目している窒素原子の価電子分布だけでなく、窒素原子を含む分子全体の電子分布や周囲のイオン等の電荷分布にも依存するため、NQR 周波数は物質固有となり、NQR 信号を測定することにより物質種類を同定した物質検知が可能となる。広範な周波数帯域に対して共鳴周波数の線幅は比較的に狭いため、同じ NQR 周波数を持つ異なる物質が存在するという事はほとんど考えられない。このような物質に共鳴周波数に近い周波数の高周波パルス照射することによって共鳴が生じ、原子核はより高エネルギーの状態に励起され運動する横磁化を生じる。この運動する横磁化により放出される電磁波の周波数は準位間の共鳴周波数相当し、こ

のときの信号を NQR 信号と呼ぶ。

高周波パルスの照射により NQR 信号が生じるメカニズムについて、Suits et al.<sup>[18]</sup>に従って説明する。

実験室系( $x', y', z'$ )において、角周波数 $\omega$ の高周波パルスを $x'$ 軸に平行に設置したコイルを用いて照射すると、原子核と高周波磁場の相互作用のハミルトニアンは次式で表される。

$$\mathcal{H}_1 = -\gamma\hbar B_1 I_{x'} \cos \omega t \quad (2.4-1)$$

ここで、 $\gamma$ は核スピン $I = 1$ の原子核の磁気回転比である。電場勾配の主軸を $z$ とした( $x, y, z$ )系と実験室系の $x'$ 軸とのなす角をそれぞれ、 $\alpha, \beta, \delta$ とすると、コイルの向きに平行な $x'$ 軸方向の核スピン演算子 $I_{x'}$ は次のように表される。

$$I_{x'} = I_x \cos \alpha + I_y \cos \beta + I_z \cos \delta \quad (2.4-2)$$

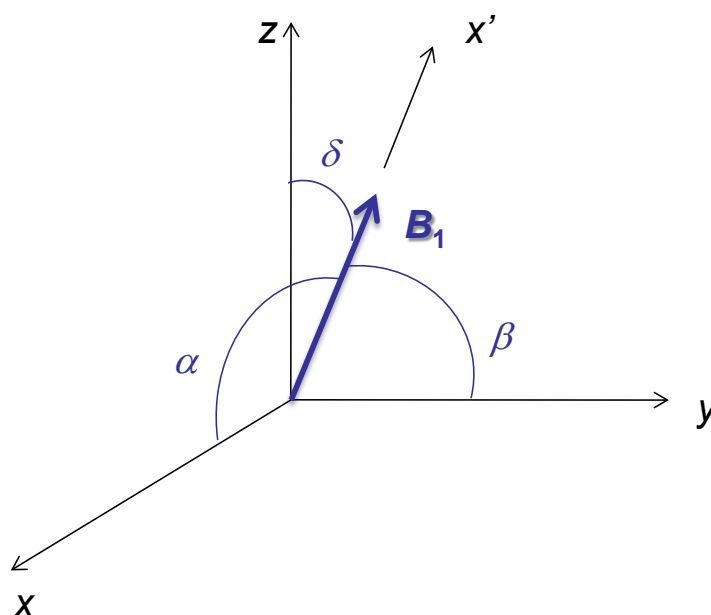


図 2.4-2 電場勾配の主軸を $z$ とした( $x, y, z$ )系における高周波磁場 $B_1$ の方向

ここで、

$$I_x = \frac{I_+ + I_-}{2}, \quad I_y = \frac{I_+ - I_-}{2i} \quad (2.4-3)$$

であることを考慮すると式 (2.4-4) の関係が成り立ち、

$$\begin{aligned}
\langle +|I_x|0\rangle &= \langle 0|I_x|+\rangle = 1 \\
\langle -|I_y|0\rangle &= \langle 0|I_y|-\rangle^* = -i \\
\langle +|I_z|-\rangle &= \langle -|I_z|+\rangle = 1
\end{aligned}
\tag{2.4-4}$$

他の行列要素が 0 であるので、例えば、高周波磁場において $\nu_+$ 遷移を引き起こすハミルトニアンは、次式で表される。

$$\mathcal{H}_{1eff} = -\gamma\hbar B_1 I_x \cos \alpha \cos \omega t \equiv -\hbar\omega_{1+} I_x \cos \omega t \tag{2.4-5}$$

ここで、

$$\omega_{1+} = \gamma B_1 \cos \alpha \tag{2.4-6}$$

と定義される。

高周波磁場の角周波数が $\omega = \omega_+ \equiv 2\pi\nu_+$ を満たせば、対象物への照射は共鳴周波数での磁場照射 (On Resonance) となり、持続時間 $t_w$ の高周波パルスの効果は $x$ 軸を中心として、状態関数を回転角 $\theta = \omega_{1+}t_w/2$ だけ回転することと同義となる。これは、 $B_1$ は直線偏光 RF 磁場の大きさと定義したので、有効な回転磁場の大きさは $B_1/2$ となるためである。 $\nu_0$ および $\nu_-$ 遷移についても同様で、共鳴周波数の高周波パルス磁場の照射は、 $z$ および $y$ 軸のまわりの回転と同義であることが示される。

一方、高温近似下において、NQR 信号に寄与しない定数項および定数係数を無視すると、熱的平衡にある密度行列は、次式で表される。

$$\rho(0) = 3I_z^2 + \eta(I_x^2 - I_y^2) \tag{2.4-7}$$

共鳴周波数の高周波パルス磁場照射後、時間 $t$ における密度行列は

$$\rho(t) = e^{-i\mathcal{H}_Q t/\hbar} e^{i\theta I_x} \rho(0) e^{-i\theta I_x} e^{i\mathcal{H}_Q t/\hbar} \tag{2.4-8}$$

であり、期待値は以下のようにあらわされる。

$$\langle I_x \rangle = \text{Tr}(\rho(t), I_x) = (3 + \eta) \sin 2\theta \sin \omega_+ t \tag{2.4-9}$$

ほかの2つの $I$ の成分の期待値は、NQR 信号強度には寄与しない。核磁化から観測される信号 (コイルに誘起される誘導起電力) は、実験室系において、次式で表される。但し、実験室系 $(x', y', z')$ における電場勾配の $x$ 軸の方向余弦を $\cos \alpha' = \cos \alpha$ ,  $\cos \beta'$ ,  $\cos \delta'$  とする。

$$\begin{aligned}
S_{x'}(t) &\propto \cos \alpha \frac{d\langle I_x \rangle}{dt}, & S_{y'}(t) &\propto \cos \beta' \frac{d\langle I_x \rangle}{dt}, \\
S_{z'}(t) &\propto \cos \delta' \frac{d\langle I_x \rangle}{dt},
\end{aligned}
\tag{2.4-10}$$

$\nu_+$ 遷移においては、 $x$ 軸に沿った高周波パルス磁場成分のみが作用し、核磁化は $x$ 軸方向に直線偏光している。同様の結果が、残り二つの遷移、即ち $\nu_-$ および $\nu_0$ 遷移についても得られ、それぞれ $y$ 、 $z$ 軸方向に直線偏光した核磁化となる。

観測される NQR 信号は、 $\theta = \pi/4$  すなわち、 $\omega_{1+}t_w = \pi/2$  が成り立つ条件での高周波パルス磁場を照射したときに最大となる。このようなパルスは、実際の回転が $\pi/4$ であるにも関わらず $\pi/2$ パルスと呼ばれる。

これらの議論は、多結晶または粉末試料に対しては、実験系に対する電場勾配方向の乱雑さを考慮しなければならない。 $\nu_+$ 遷移において観測される NQR 信号強度は、以下のように表わされる。

$$\begin{aligned}
\bar{S}_{x'}(t) &\propto \nu_+(p_+ - p_0) \cos \omega_+ t \left[ \sqrt{\frac{2\pi}{\gamma B_1 t_w}} J_{3/2}(\gamma B_1 t_w) \right], \\
\bar{S}_{y'}(t) &= \bar{S}_{z'}(t) = 0
\end{aligned}
\tag{2.4-11}$$

ここで、 $J_{3/2}$  はベッセル関数、 $p_+$ および $p_0$ はそれぞれ、状態 $|+\rangle$ および $|0\rangle$ 状態に存在する核スピン数の初期割合である。

次に、粉末試料において NQR 信号強度が最大となるパルス幅 $t_w$ について、検討する。上述した通り、 $\nu_+$ 遷移において観測される NQR 信号はベッセル関数  $J_{3/2}$  に比例する。ここで $\varphi = \gamma B_1 t_w$ とおくと、

$$\begin{aligned}
\bar{S}_{x'}(\varphi) &\propto \sqrt{\frac{2\pi}{\varphi}} J_{3/2}(\varphi) = \sqrt{\frac{2\pi}{\varphi}} \sqrt{\frac{2}{\pi\varphi}} \left( \frac{\sin \varphi}{\varphi} - \cos \varphi \right) \\
&= \frac{2}{\varphi} \left( \frac{\sin \varphi}{\varphi} - \cos \varphi \right)
\end{aligned}
\tag{2.4-12}$$

$\bar{S}_{x'}(\varphi)$ が変数  $\varphi$  に対して極大値をとるのは、

$$\frac{d\bar{S}_{x'}}{d\varphi} \propto \frac{2}{\varphi^3} \{(\varphi^2 - 2) \sin \varphi + 2\varphi \cos \varphi\} = 0
\tag{2.4-13}$$

を満たすときである。したがって、 $\varphi$ が次式を満たす時に、NQR 信号が最大となる。



$$(\varphi^2 - 2) \sin \varphi + 2\varphi \cos \varphi = 0$$

$$\tan \varphi = \frac{-2\varphi}{\varphi^2 - 2} \quad (2.4-14)$$

式 (2.4-14) を満たす最小の $\varphi$ は 2.08 radian、すなわち、 $119^\circ$ である。以上のことから、多結晶または粉末試料において、NQR 信号が最大となるのは、核磁気モーメントの回転 $\gamma_1 B_1 t_w$ が  $119^\circ$  ( $0.66\pi$ ) になる場合であることが示された。  $x'$ 軸に沿って直線偏光している高周波パルス照射を試料に対して行くと、全核磁化から $x'$ 軸方向に直線偏光し照射高周波と同じ位相の NQR 信号が観測される。同様に、粉末試料における $\nu_0$ 遷移および $\nu_{\pm}$ 遷移の NQR 信号計測においてもコイルの軸である $x'$ 軸に沿った信号成分のみ観測される。

## 2.5 パルス法による NQR 信号の計測

NQR 研究の初期には、試料に照射する高周波の周波数を連続的に変化させて対象物質の NQR 信号を計測する cw 法 (Continuous Wave 法) を用いた NQR 計測方法が主流であった。しかしながらこの方法は、NQR 周波数が全く未知である試料の共鳴周波数を調べる際などに力を発揮するが、測定に時間がかかるというデメリットもあった。また、NQR 信号は一般的に非常に微弱であるため、計測信号の S/N を向上させるには、同条件の測定を積算することが効果的であることも確認され、1975 年頃にパルス法を用いた NQR 計測手法が提唱され普及し始めた。これは、比較的大きい強度の高周波磁場をある間隔で試料に繰り返し照射し、信号を時間の関数のまま積算する方法である。当時は、高周波発生器から特定の周波数の高周波を連続的に発生させ、パルス発生器で発生させたパルスと合成することで高周波パルスを作成し、NQR 信号取得後には照射用の高周波と同じ高周波を用いて位相敏感検波を行う方法が主流であった。本研究においては、近年のエレクトロニクス技術の向上により可能になった別の方式を試みているが、それについては 4 章で詳述する。

高周波パルス照射によって起こる励起(a)と信号検出(b)の様子を、図 2.5-1 に模式的に示す。

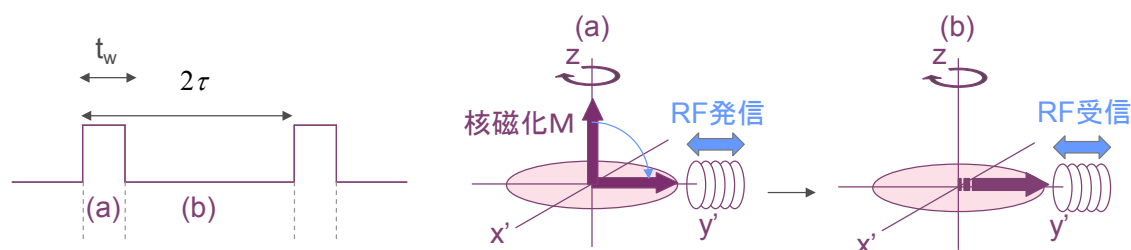


図 2.5-1 照射高周波パルスと、核スピンの励起(a)及び信号検出の概念図(b)

図 2.5-1 で示したのは、核スピンの量子化軸を  $z$  軸としたときに、 $z$  軸と垂直方向に振幅を持つ高周波磁場、即ち高周波を照射した場合の信号検出の原理である。ここで図中の矢印で示したのは、核スピンの総和の核磁化である。核磁気共鳴 (NMR) においては磁場方向が量子化軸となるが、NQR では外部磁場を用いないため電場勾配が最大となる方向を量子化軸とする。高周波照射時間を  $t_w$ 、パルス繰り返し時間を  $2\tau$  とする。NMR/NQR においては、緩和は二種類存在する。量子化軸  $z$  に対して縦方向 ( $z$  軸方向) に起こる緩和と横方向 ( $x'y'$ -平面内) に起こる緩和である。それぞれ「縦緩和 (または、スピン-格子緩和)」、「横緩和 (または、スピン-スピン緩和)」と呼ばれる。縦緩和は、系における原子核のエネルギー状態分布が熱平衡に戻ることに、横緩和

は  $x'y'$  平面内における核スピンの向きの偏りが一様になることに対応し、それぞれの減衰時間を  $T_1$  および  $T_2$  で表す。 NQR では量子化軸方向の磁化は、半整数スピンの場合は完全に、整数スピンの場合でも全体としてはほぼ相殺しているが、共鳴周波数の高周波磁場によって横磁化が励起コイルの軸と平行に励起される。 図 2.5-1 では、潜在的な縦磁化を模式的にベクトルで示しているが、NMR の場合のようにこの方向に平衡磁化が存在するわけではないことに注意が必要である。

従来方式の NQR パルス計測に必要な装置のブロック図を図 2.5-2 に示し、それぞれについて役割と典型的な性能を述べる。

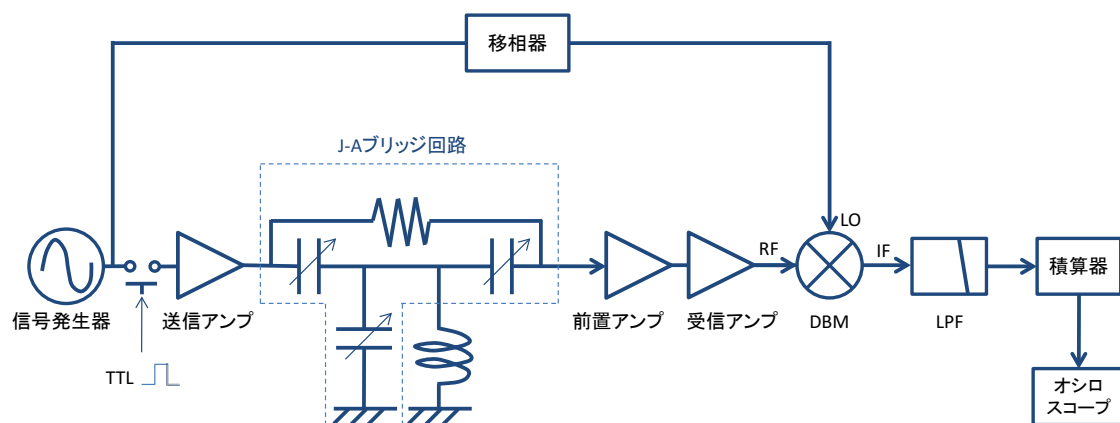


図 2.5-2 NQR 装置の基本ブロック図

以下に、各コンポーネントの概要を説明する。

#### 信号発生器

一般に対象に照射する高周波パルスは、信号発生器等による連続的な標準波形をスイッチングすることにより生成される。任意波形発生器を用いれば、様々な変調を入れたパルス状の高周波を作成することもできる。

#### 送信アンプ

連続高周波または高周波パルスの振幅を増幅する。入力信号に比較的大きな電力を加えて電圧を増加させるため、パワーアンプと呼ばれる場合もある。高周波パルスのピーク電力は一般に、数 kW 程度である。連続高周波を入れる場合には、外部制御スイッチ等によりチョッピングが行われ高周波パルスが生成される。高周波パルス出力時以外は、検出コイル側への電力漏れを防ぐためにアンプのスイッチを切る場合もある。出力より先でインピーダンス整合が取れていないと大電力が反射されることになるので、保護回路が必要である。

#### 前置アンプ

信号の SN 比を高めるためには、検出コイルからなるべく近い位置で一段目の増幅を行う必要がある。前置アンプとしては、同調アンプ等、目的帯域以外のノイズが低く

抑えられるようなものが適している。

#### 受信アンプ

前置アンプで増幅した信号を、AD変換器に入力するのに適した電圧に増幅する。増幅率の調整のために、多段の増幅器およびアッテネーターを用いる場合が多い。

#### DBM (Double Balanced Mixer)

受信信号 (RF, Radio Frequency) と参照信号 (LO, Local Oscillator) を掛け合わせることで、中間周波数 (IF, Intermediate Frequency) に周波数変換される。位相敏感検波 (Phase Sensitive Detection) を行う場合に必要となる。後述するように、データ集録に必要なサンプリングレートの AD 変換器及び一時バッファとして使用する十分なメモリがあれば、検波を行わず直接 NQR 信号を集録することが可能であり、その場合本品は必要ない。

#### 移相器

DBM に入力する参照信号の位相を変化させるものである。検波後の電圧が受信信号と参照信号の位相関係に依存するため、IF 出力が最大になるように位相を調整する。

#### LPF (Low Pass Filter)

DBM にて変換された信号のうち、約 2 倍の周波数になった信号成分を落とし、DC 程度の周波数になった信号のみを後段に通すために使用される。

#### 積算器

一般に外部トリガを用いて高周波パルス照射毎の AD 変換および積算を行う。トリガタイミングによっては数え落としが起こることもある。

#### オシロスコープ

積算器で積算を行った信号を表示させるために用いる。

NMR/NQR の計測において、試料に高周波磁場を与えるコイルと送受信系とのインピーダンス整合には、一般に共振回路が用いられている。これは、送信時において少ない電力でもコイルに流れる電流を大きくするとともに、受信時においても周波数帯域を制限して S/N 比を上げることを目的とするためである。上述した共振回路における周波数特性の先鋭さは、 $Q$  値という数値で表わされる。

以降では、図 2.5-2 において J-A (Jeffrey-Armstrong) ブリッジ回路と示した並列共振型のインピーダンス整合について、詳細を述べる。

まず、共振回路の特性を表す  $Q$  値について説明し、インピーダンス整合回路として本研究に用いた Jeffrey-Armstrong ブリッジ回路について述べる。

## Q値<sup>[19]</sup>

Q値とは、共振回路の共振ピークの鋭さを与える値である。ここで、コイルの抵抗分を  $R$  と仮定して、インダクタンス  $L$  のコイルとキャパシタンス  $C$  のコンデンサーからなる並列共振回路（図 2.5-3）の共振の鋭さを表す Q 値を求めてみる。

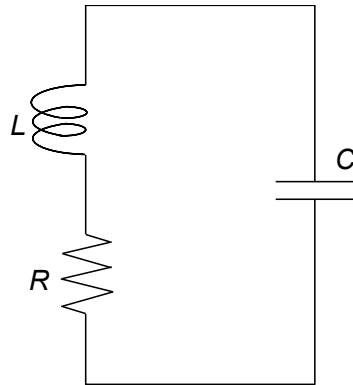


図 2.5-3 並列共振回路

角周波数  $\omega$  の交流電圧に対するこの回路の複素インピーダンス  $\dot{Z}$  は、次式で与えられる。

$$\dot{Z} = \frac{R + j\omega L}{1 - \omega^2 LC + j\omega CR} \quad (2.5-1)$$

式 (2.5-1) の分母は、 $\omega_0 = (LC)^{-1/2}$  として

$$1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} + j\omega CR \quad (2.5-2)$$

となるので、 $R$  が小さいとき、回路の複素インピーダンス  $\dot{Z}$  は  $\omega = \omega_0$  の近傍で極大をとる。 $\dot{Z}$  の絶対値が、この極大値の  $1/\sqrt{2}$  になる角周波数  $\omega_1$  と  $\omega_2$  を用いて、共振回路の鋭さを示す Q 値が定義される。

$$Q = \frac{\omega_0}{\omega_1 - \omega_2} \quad (2.5-3)$$

角周波数  $\omega_1$  と  $\omega_2$  は、近似的に次の方程式の根として求められる。

$$1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} = \pm \omega CR \quad (2.5-4)$$

従って

$$\omega_1 - \omega_2 \approx \omega_0^2 CR \quad (2.5-5)$$

となるので、

$$Q = \frac{\omega_0}{\omega_1 - \omega_2} \approx \frac{\omega_0}{\omega_0^2 CR} = \frac{1}{\omega_0 CR} = \frac{\omega_0 L}{R} \quad (2.5-6)$$

と導かれる。従って、図 2.5-3 の並列共振回路の場合、共振回路の $Q$ 値は、共振周波数におけるコイルの $Q$ 値と同じになる。

一般にコイルを用いた共振磁場検出においては、 $Q$  値が高いコイルを用いる程、感度が高くなる。これは、 $Q$  値の高いコイルを用いるということが、狭帯域のバンドパスフィルタを用いることと等価であるため、特定周波数以外の帯域ノイズを減少させ、後段の増幅器等による増幅率を高く設定することが可能となり、結果として高感度化につながるからである。NMR においては  $Q \sim 10000$  程度のコイルを用いることが通常である。しかしながら、高い  $Q$  値のコイルを使用することは、送受信に同じコイルを用いる場合、デメリットもある。 $Q$  値が高いということは、共振回路内に蓄えられたエネルギーが消費されず長時間回路に残るということでもあり、その間信号が計測できないという現象が起こるからである。このようなデッドタイムは、特に高サイクルのパルス法を用いた信号計測の場合、無視できない。

### Jeffrey-Armstrong ブリッジ回路<sup>[20]</sup>

NQR 信号は、線幅 100 ~ 1000 Hz 程度の特定の周波数成分のみからなる信号であり、強度は非常に微弱でノイズに埋もれたような信号である。このような信号の計測において S/N を上げるには、特定の周波数にのみ高い受信感度を持つ受信系による計測方法を用いて、ノイズを早い段階で除去し後段の受信アンプによる増幅率を高くすることが効果的である。検出コイルを可変コンデンサーとの組み合わせにより共振回路とすることは、上述したようなバンドパスフィルタの役割を果たすことを意味する。

一方、送信時においては高周波パルスを増幅するパワーアンプの出力電力を効率良くコイルに伝送するために、コイルと送信系のインピーダンスを合わせる必要がある。本研究では送信系の計測機器に 50  $\Omega$  出力のものを使用しており、送信側から見た検出コイルおよびその周辺回路を 50  $\Omega$  とする必要があった。そのために我々が用いたのは、K. R. Jeffrey と R. L. Armstrong が 1966 年にパルス NQR 法用に提案した非対称のブリッジ回路である。以降では、この回路を J-A ブリッジ回路と呼び、図 2.5-4 にそのブロック図を示す。

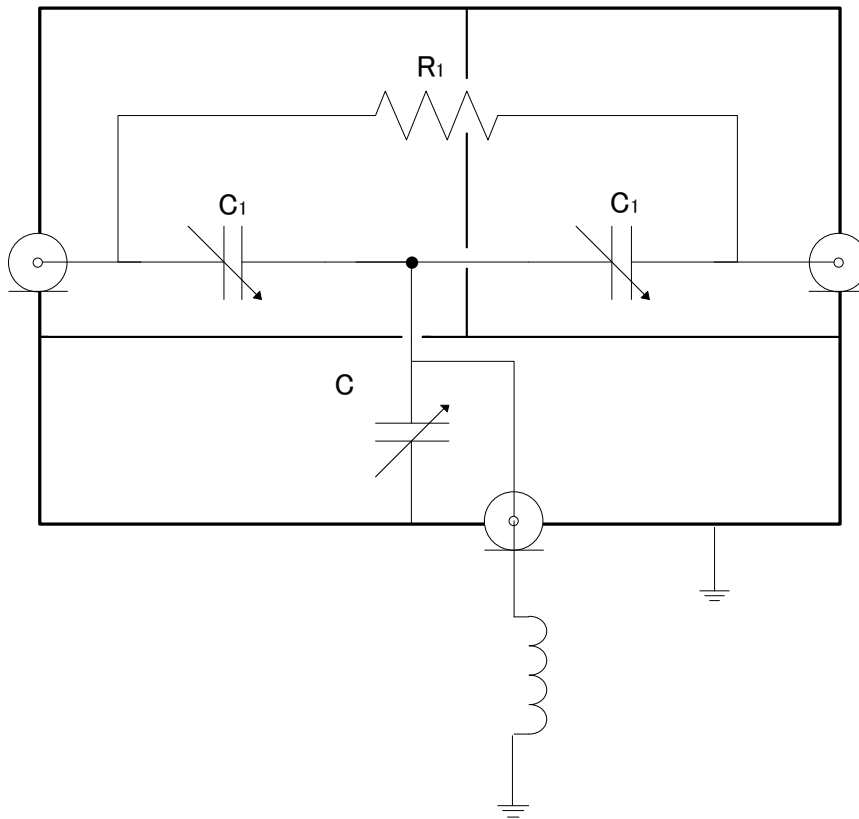


図 2.5-4 J-A ブリッジ回路

パルス NQR 分光器においては、受信系を高出力の高周波パルスから保護するためにのみブリッジのバランスが必要とされるので、100:1 程度のバランスがあれば十分である。このブリッジ回路においては、平衡付近になれば入出力それぞれにおいて送信・受信側とのインピーダンス整合が成立し、適切なインピーダンス整合条件が保証される。非対称ブリッジ回路は、本来、特定の周波数においてのみバランスが取れるものであるが、この J-A ブリッジ回路は、実用上  $10 \mu\text{s}$  程度の高周波パルス（周波数幅が 100 kHz 程度におよぶ）に対しても有効であると言われている。

平衡状態は、連動コンデンサー  $C_1$  および  $C$  を調整することで実現される。これらの機能を分析するために、Y- $\Delta$  変換を図 2.5-4 に適用すると、図 2.5-5 が得られる。

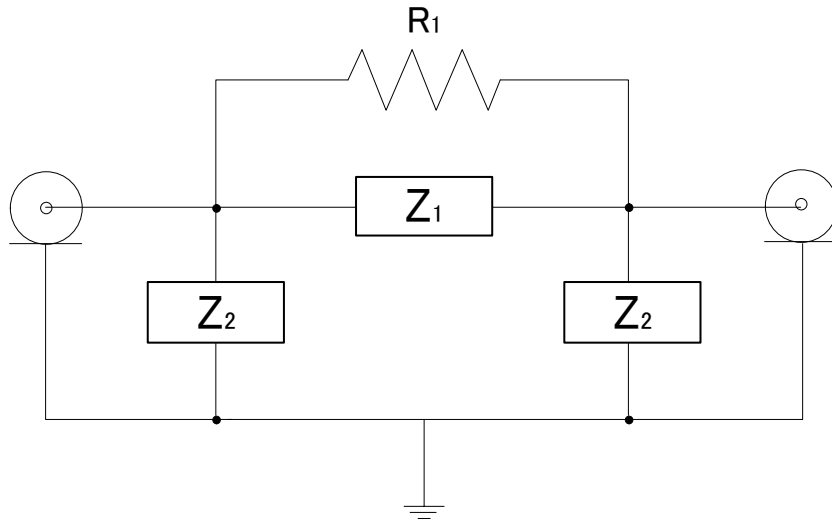


図 2.5-5 Y-Δ変換による J-A ブリッジ回路の等価回路

複素インピーダンス  $Z_1$  および  $Z_2$  は、ブリッジ回路のパラメータおよびコイル抵抗  $R = \omega L/Q$  を用いて、式 (2.5-7) で表される。

$$Z_1 = -\frac{1 + (C + 2C_1)(j\omega R - \omega^2 L)}{\omega^2 C_1^2 (R + j\omega L)} \quad (2.5-7)$$

$$Z_2 = \frac{1 + (C + 2C_1)(j\omega R - \omega^2 L)}{j\omega C_1 - \omega^2 C C_1 (R + j\omega L)}$$

ブリッジ回路の平衡条件としては、

$$\frac{1}{R_1} + \frac{1}{Z_1} = 0 \quad (2.5-8)$$

を満たすことが必要である。ここで、 $Q \gg 1$ であることを仮定すると、ブリッジ回路の平衡条件としては、式 (2.5-9) が導かれる。

$$\begin{aligned} \omega^2 L(C + 2C_1) &= 1 \\ R_1 &= R[(C + 2C_1)/C_1]^2 \end{aligned} \quad (2.5-9)$$

図 2.5-5 の回路は入力および出力に対して対称的なので、入力および出力インピーダンスはほぼ同じ値、 $Z_2$  となる。式 (2.5-7) の第 2 式へ式 (2.5-9) の平衡条件を代入し、さらに、 $Q(2C_1/C) \gg 1$ を仮定すると、次の条件が得られる。



$$Z_2 = R_1/2 \quad (2.5-10)$$

したがって、 $R_1 = 100 \Omega$ とすることで、検出コイルを含むブリッジ回路の入力および出力インピーダンスが  $50 \Omega$  となることが分かる。

## 2.6 パルス NQR 計測法

高サイクルの高周波パルスを用いた NQR 計測の詳細については 4 章に述べるが、本節においては 2.5 節に述べた一般的なパルス NQR 計測法による測定例を示す。

前節の図 2.5-2 に示したような従来方式の装置による測定例として、ジメチルナイトラミン (DMN) の自由誘導減衰信号 (Free Induction Decay: FID) を図 2.6-1 示す。

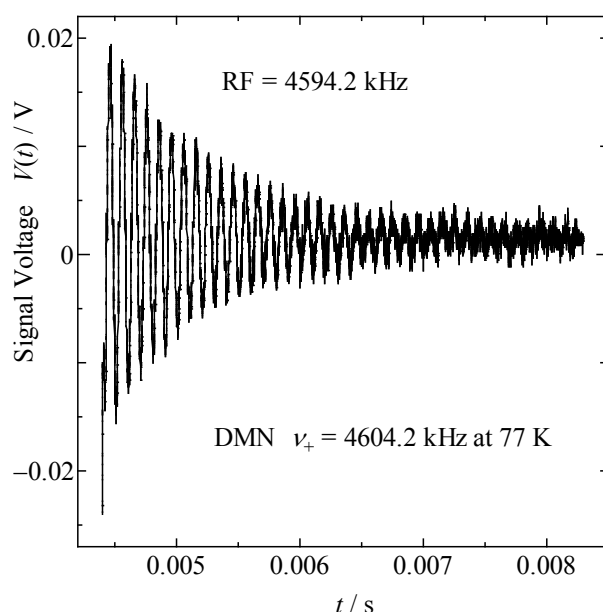


図 2.6-1  $(\text{CH}_3)_2\text{NNO}_2$  の  $^{14}\text{N}$  NQR 信号

FID 信号とは、平衡磁化を量子化軸から  $90^\circ$  回転させる高周波パルス ( $90^\circ$  パルス) を照射して得られる信号のうち、十分な緩和時間を考慮したパルス照射により計測されたものをいう。横緩和は一般に数ミリ秒と緩和時間が短い、縦緩和はたいてい数秒程度と緩和時間が長い。したがって、積算測定をしようとするとき照射高周波のパルス間隔を大きくせねばならず、時間がかかってしまう。

信号の計測には位相敏感検波を用いているため、グラフには観測された NQR 信号と参照信号との差周波数の振動が表れている。図に示した FID 信号は十分な S/N 比となるまで積算したものであるが、位相敏感検波後の NQR 信号の位相は常に同一であるため、パルスごとの積算を行った場合に NQR 信号のみが増幅され、位相の定まらないノイズ成分は消失する。検出コイルに誘起される NQR 信号電圧は  $\mu\text{V}$  のオーダーであるから、100 dB 程度の受信ゲインが必要であり、信号対雑音比 (S/N 比) を上げるためには積算による平均化処理が不可欠である。FID 信号の積算を行う場合注意しなければならないのは、一回一回のデータを取得するとき、原子核スピン系が平衡状態に戻るのを待たねばならないことである。平衡状態になる前にパルスを照射すると、試料

の磁化がほとんど消失してしまい(これを飽和という)信号の検出ができなくなる。核スピン系が熱平衡状態にもどるのに必要な時間の目安としてスピン格子緩和時間  $T_1$  と呼ばれる時間があるが、通常  $T_1$  の数倍の時間を待ってから次のデータを取得する必要がある。このため十分な S/N で信号を検出するためには長時間の計測が必要となる。

しかしながら、通常の熱平衡状態からの信号とは異なるタイプの信号があることが発見された。共鳴周波数近傍の強い高周波磁場が、ほぼ連続的に照射されている条件下では、量子化軸周りに NQR 周波数で才差運動する磁化が生成して NQR 信号が観測されるようになる。すなわち、高周波パルスの照射時間間隔を短くして行くとき、パルスとパルスの中に再び信号が観測されるようになる。このことは NQR 計測に要する時間が大幅に短縮されることを意味しており、NQR 計測を爆薬検知に適用しようとした場合、有望な方式であると考えられる。このような方式を総称して、マルチパルス法と呼ぶことにする。

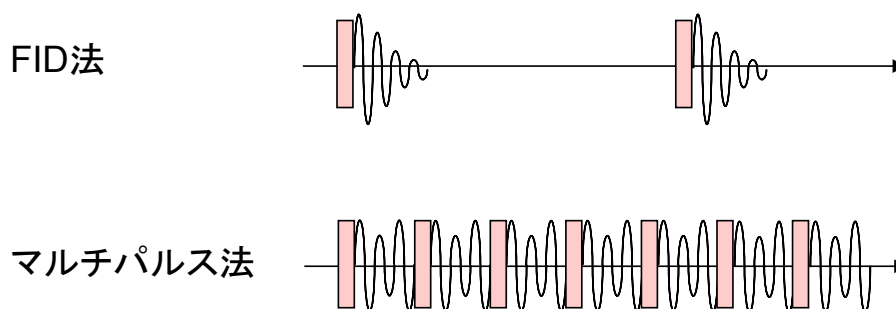


図 2.6-2 照射高周波パルス系列概念図

本研究においては、マルチパルス法を用いた高速 NQR 計測の爆薬検知への応用を検討した。また、4 章に詳述するが、本章で紹介した従来方式とは異なるパルス NQR 測定方法を検証し、新方式を用いた場合の NQR 信号特性を確認した。

### 3章 NQRの爆薬検知への適用

#### 3.1 NQRの発展と爆薬検知への応用の歴史<sup>[21,22]</sup>

NQRは1950年に Dehmelt と Krüger によって発見された。NMRはこれに先立つこと4年、1946年に米国 Stanford 大学の Bloch, Hansen, Packard と Harvard 大学の Purcell, Torrey, Pound によってそれぞれ独立に発見されたが、Prof. R. Pound らは1950年代すでにNMRを地雷探知へ応用できないか検討した。しかし、均一な静磁場を作らなければならないことが問題であった。一方、多くの爆薬が窒素を含むので、静磁場を必要としない<sup>14</sup>N NQRを爆薬探知に応用するというアイデアは当時から世界の複数の研究室で独立に追求されて来た。1960年代には米国 Southwest Research, Inc の Mr. D. King によって、<sup>35</sup>Cl NMRの線形解析から<sup>35</sup>Cl NQR周波数を見積り、NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>を検出する試みがなされた。

1970年代になるとニューヨーク Hunter College の Prof. R. Marino と Block Engineering の研究者により<sup>14</sup>N NQRを用いた爆薬検知装置の開発が精力的になされた。これには Prof. R. Marino を初めとする米国 Brown 大学 Prof. P. J. Bray の弟子達の寄与が大きかった。Prof. R. Marino によって発見された Spin Locked Spin Echo (SLSE) と Strong Off-Resonance Comb (SORC) パルス系列は、高速計測を可能にするものであったため、その後のNQRを用いた爆薬検知装置開発に大きな希望をもたらした。ロシアでは Kaliningrad 大学の Prof. V. S. Grechishkin のグループが1970年代から<sup>14</sup>N NQRを用いた爆薬探知装置の開発研究を続けてきた。英国 London 大学 King's College の Prof. J. A. S. Smith のグループは、1980年代の初めはNMR/NQR二重共鳴を用いた方法に重点を置いていたが1980年代末には<sup>14</sup>N NQRを用いた方法に力点を移した。

1980年代後半には米国 Naval Research Laboratory の A. N. Garroway のグループによって遠隔検出の可能性に進展がもたらされた。この技術は Quantum Magnetics, Inc., InVision Technologies, Inc., GE InVision, Inc.<sup>[23]</sup> へと受け継がれプロトタイプの装置が試作されテストされている。靴底爆薬を検知することを目的として開発された GE 社製 Shoe Scanner “Clear” (図 3.1-1) は、2006年7月に Orlando 国際空港、2007年1月16日にニューヨークの Kennedy 空港においてデモ試験が行われたが、米国運輸保安管理局 TSA は不合格と判断した。その後同空港にて、2007年8月20日に再試験、10月10日に再々試験が行われたが、いずれの試験においても TSA の要求を満足する結果は得られなかった<sup>[24]</sup>。

オーストラリアでは1997年に QR Sciences 社が設立され<sup>[25]</sup>、V. T. Mikhaltsevitch や T. N. Rudakov を中心にして<sup>14</sup>N NQRを用いた爆薬探知装置の開発が進められている。なお、T. N. Rudakov はロシア Kaliningrad 大学の Prof. V. S. Grechishkin のグループに在籍していたことがある。T3000 と名付けられたプロトタイプは、2000年7月～8月期間

に豪国の Perth 空港にて、同年 12 月に英国 Manchester 空港にて実証試験が行われた。更に QR Science 社は米国 Rapiscan 社と技術提携を結び、Rapiscan 社製 X 線検査装置 520B に QR Science 社製 NQR 装置を組み合わせた QRX1000 (図 3.1-2) を製作、2005 年 11 月に試作機 2 台が TSA にて試験がされたが、実運用には至っていない。なお、QR Science 社は 2013 年に、Q Technology Group の一部として Q Security Systems という名称に変更している。一方アルゼンチンにおいては、Prof. D. J. Pusiol らが 2003 年に Spinlock S. R. L. を設立して研究開発を進めている<sup>[26]</sup>。彼らは、NQR 二重共鳴を用いた試作機 PUDOR (Pulsed DOuble Resonance) を製作しコルドバ空港にて実証試験を行った。

日本においては 1988 年頃より名古屋大学と日立中央研究所が NQR を用いた爆薬検知技術の可能性を検討したが、装置開発には至らなかった<sup>[27]</sup>。その後 2002 年頃、物質・材料研究機構において科学技術振興機構の援助の下、研究開発が再開された<sup>[28]</sup>。大阪大学に移った糸崎教授のグループは検出部に高温超伝導体 SQUID を用いた装置開発を進めた<sup>[29, 30]</sup>。さらに 2005 年から国土交通省の委託により、海上技術安全研究所においても NQR を用いた爆薬検知技術に関する研究が実施された。



図 3.1-1 Clear (GE 社製) <sup>[24]</sup>



図 3.1-2 QRX1000 (Rapiscan 社&QRSciences 社) <sup>[25]</sup>

### 3.2 NQR を用いた爆薬検知原理

2章で述べたように、核スピン量子数  $I$  が1以上である原子核では、核の正電荷の分布が球対称から外れているため電気四重極モーメント  $eQ$  を持ち、この原子核の核四重極モーメントは、周囲の電荷の作る電場勾配  $eq$  と相互作用するため、原子核のエネルギー準位の分裂が生じ、その準位間に起こる共鳴を核四重極共鳴 (NQR) と呼ぶ。

多くの爆薬に含まれる窒素  $^{14}\text{N}$  核の核スピン量子数は  $I=1$  であり、一般に縮退しない3つのエネルギー準位を持つ。核四重極相互作用による窒素原子核のエネルギー準位とNQRの概念モデルは2章の図2.4-1に示した通りである。電場勾配  $eq$  は、注目している窒素原子の価電子分布だけでなく、窒素原子を含む分子全体の電子分布や周囲のイオン等の電荷分布にも依存するため、NQR周波数は物質固有となり、NQR信号を測定することにより物質を特定した爆薬の検知が可能となる。

ここで、物質固有のNQR周波数を持つ主な爆薬の構造式を、図3.2-1に示す。

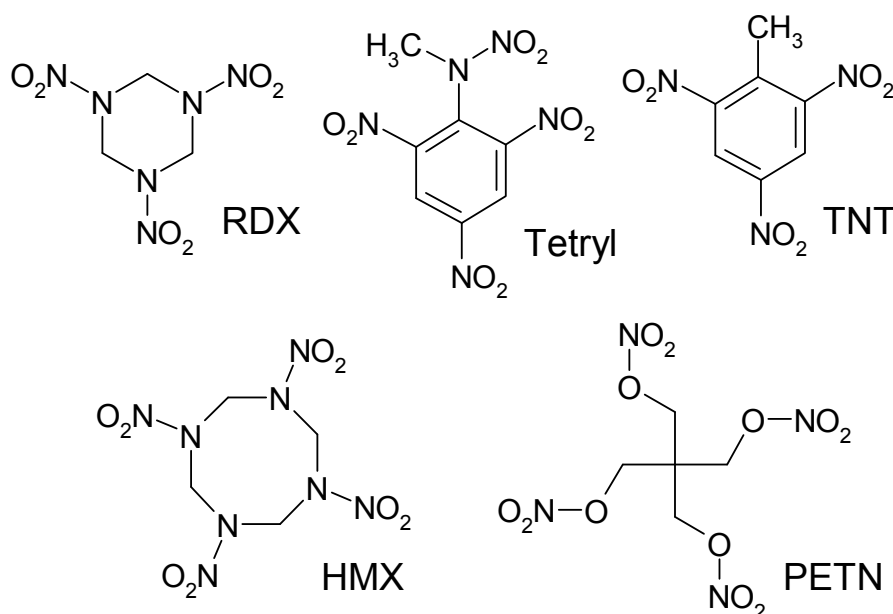


図 3.2-1 窒素を含む主な爆薬の化学構造

ここに示した爆薬は単体での使用のみでなく、1.3節に述べたように複合爆薬として使用される場合もあるが、NQR周波数はそれぞれ固有の周波数が検出される。また、窒素原子は環状構造やニトロ基等に存在するが、1つの分子に複数の結合状態の窒素が存在する際には、それに応じて共鳴周波数が複数群存在する。

次に、図3.2-1に示した爆薬のNQR共鳴周波数スペクトルを、図3.2-2に示す。

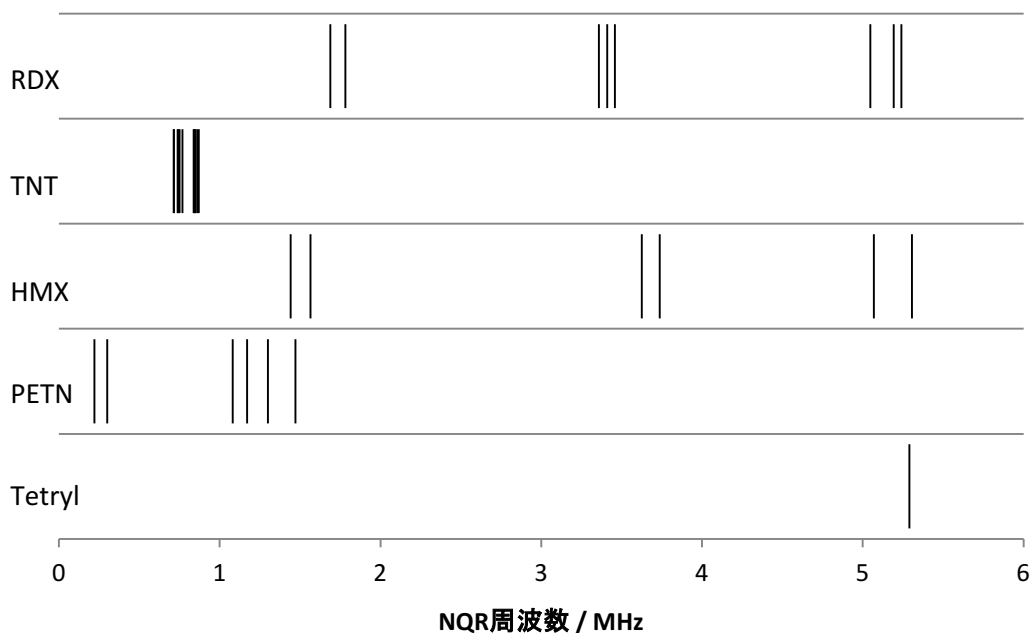


図 3.2-2 主な爆薬の NQR スペクトル<sup>[31-35]</sup>

室温測定データ（但し PETN は 110 K におけるデータ）

図 3.2-2 にスペクトルを示した爆薬のうち、TNT 及び PETN は共鳴周波数が低く 1 MHz 程度に密集しているが、RDX や HMX は広範囲に共鳴周波数を持つ。これは、後者のグループには、ニトロ基以外にも複数の結合状態の窒素が存在するためである。ここで示した爆薬について、以下にそれぞれの特徴を述べる。

TNT は、 $\alpha$ -または 2,4,6-トリニトロトルエンの略称で、トロチル、トリトン、トリーット、トリリットの別称がある。安定相（単斜晶系）および準安定相（斜方晶系）のいずれも純粋なものは無色を呈すが、工業品は淡黄色ないしクリーム色である。日光にさらされると、キノンオキシム誘導体を生じ、漸次、茶褐色に変色していくので、陸軍においては茶褐薬と呼ばれていた。打撃・摩擦には鈍感で軍用炸薬として砲弾などに広く使用されている。硝安と混合してアマトル、アルミ粉と混合してトリトナルとしても使用されている。

RDX の正式名称は、ヘキサヒドロ-1,3,5-トリニトロ-1,3,5-トリアジンまたはシクロ-1,3,5-トリメチレン-2,4,6-トリニトラミンであり、ヘキソゲン、シクロナイトと呼ばれることもある。RDX は Research Department Explosive の略称である。HMX の正式名称は、シクロ-1,3,5,7-テトラメチレン-2,4,6,8-テトラニトラミンであり、オクトーゲンと呼ばれることもある。HMX は High Melting Explosive の略称である。RDX、HMX とも現在の化合火薬類の中では、最も強力な爆薬であり、TNT と混合して前者はコンポジション B、後者はオクトールとして、伝爆薬、炸薬に用いられる。また樹脂

類と混合して可塑性爆薬としても使用され、1988年に起きたパンアメリカン航空103便爆破事件に使用されたとされている。この他HMXはコンボジット推進薬の酸化剤としても使用される。RDXおよびHMXにおける打撃感度、摩擦感度はほぼ同程度で、ペンスリットよりは両感度ともに鈍感である。また、両者ともヘキサメチレンテトラミンHMT（ウロトロピン）を材料として製造される。

ペンスリットは、ペンタエリスリトールの四硝酸エステルである。ペンタエリスリトールテトラナイトレート（四硝酸ペンタエリスリトール）が正式名称であり、頭文字をとってPETNと表記される。硝酸エステルにもかかわらず、きわめて安定で自然分解の傾向はごく小さい。その高い爆発性能に着目して、導爆線の芯薬、雷管の添装薬などに用いられる。2009年12月のデルタ航空機爆薬未遂事件において持ち込まれた爆薬として最近注目された。TNTと混合してペントライトとし、雷管の添装薬や溶填して成型爆薬としても用いられる。最近では、雷管中にルーズチャージとし、そのDDT（Deflagration to Detonation Transition）性すなわち燃焼から爆薬への転移が起こりやすい性質を利用して起爆薬の代用とさせた無起爆薬雷管に使用されている。その他樹脂類と混合して可塑性爆薬（プラスチック爆薬）として使用されている。Tetrylの正式名称は、2,4,6-トリニトロフェニルメチルニトラミンであり、別名としてトリニトロフェニルメチルニトロアミン、N-メチル-N,2,4,6-テトラニトロアニリン、ピクリルメチルニトロアミンなどがある。

実際の爆薬を用いた測定を頻繁に行うことは、研究開始当初においては困難であったため、 $^{14}\text{N}$  NQR周波数を持つ他の物質を爆薬模擬物質として使用した。模擬物質としては、DMN（ジメチルニトラミン）、HMT（ヘキサメチレンテトラミンまたはウロトロピン）、亜硝酸ナトリウム（ $\text{NaNO}_2$ ）を使用した。各試料の構造式とNQRスペクトルを、それぞれ図3.2-3および図3.2-4に示す。

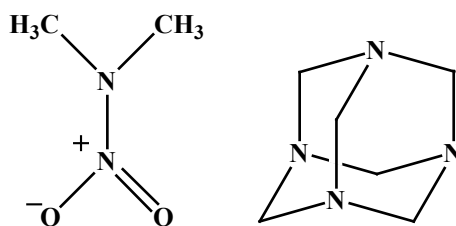


図 3.2-3 本研究において爆薬模擬物質として使用した主な試料の化学構造  
左：DMN、右：HMT



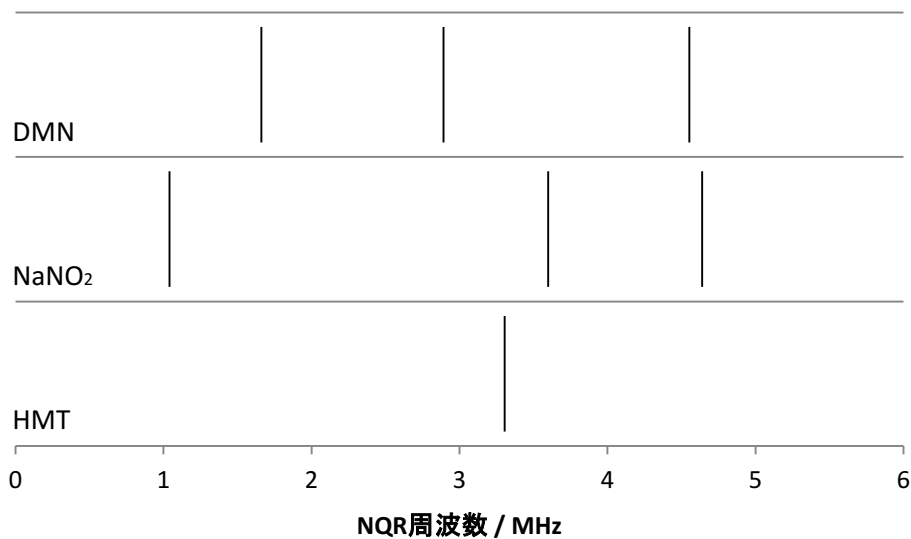


図 3.2-4 実験に使用した爆薬模擬物質の NQR スペクトル<sup>[36-38]</sup>

NaNO<sub>2</sub> および HMT を用いた NQR 測定実験においては、圧電効果による誘導起電力の発生を防ぐために、流動パラフィンにて固化させたものを用いた。

ところで、本研究においては爆薬検知を目的としたが、NQR を用いた遠隔検知はコカインやヘロインなどの不正薬物の遠隔検知にも応用が期待される。これらの不正薬物も窒素を含む結晶であり、固有の NQR 周波数を持つためである。代表的な不正薬物の NQR スペクトルを、参考までに図 3.2-5 に示す。

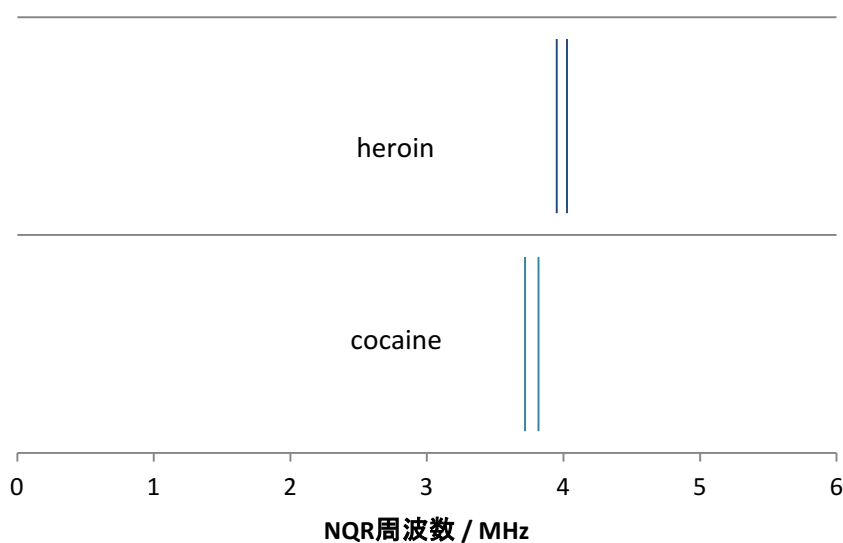


図 3.2-5 代表的な不正薬物の NQR スペクトル<sup>[39, 40]</sup>

次に、検知対象となる爆薬に存在する複数の NQR 周波数の計測条件について詳しく検討するために、相対的な信号強度や各パラメータを比較した。NQR 信号が確認されている爆薬のうち、RDX および HMX ならびに TNT に関して、同物質内の各スペクトルの相対強度比および緩和時間等を表 3.2-1～3.2-3 にまとめる<sup>[41]</sup>。RDX および HMX においては、ニトロ基の窒素原子ではなくアミン窒素原子の共鳴を対象とした。いずれの爆薬も室温（293 K ; 20°C）での値であり、相対強度は最も強い信号強度を 1 として規格化している。

表 3.2-1 293K における RDX 爆薬アミン窒素 NQR の各パラメータ

	Frequency $\nu$ (kHz)	Line width $\Delta\nu$ (Hz)	Intensity (arb. units)	$T_2$ (ms)	$T_{1s}$ (s)	$T_{1l}$ (s)	$a_s$
$\nu_+$	5241	440	0.47	7.6	1.4	20	0.8
	5192	200	1.0	8	1.2	9	0.75
	5047	450	0.53	7.5	1.1	9	0.7
$\nu_-$	3458	600	0.23	7.2	1.2	10	0.7
	3410	350	0.69	7.2	1.2	8	0.76
	3359	480	0.45	7.8	1.2	9	0.75
$\nu_0$	1783	500	0.26	5.5	1.5	10	0.3
	1782	500	0.26	5.5	1.5	10	0.3
	1688	330	0.3	5	1	8	0.3

表 3.2-2 293K における HMX 爆薬アミン窒素 NQR の各パラメータ

	Frequency $\nu$ (kHz)	Line width $\Delta\nu$ (Hz)	Intensity (arb. units)	$T_2$ (ms)	$T_{1s}$ (s)	$T_{1l}$ (s)	$a_s$
$\nu_+$	5300	1200	1.0	260	0.7	6	0.8
	5063	1400	0.8	330	0.8	6	0.9
$\nu_-$	3737	630	0.7	180	3.0	15	0.5
	3623	1700	0.5	260	3.0	12	0.4
$\nu_0$	1563	860	0.4	130	-	10	0
	1440	730	0.3	140	1.5	14	0.4

表 3.2-3 293K における TNT 火薬ニトロ窒素 NQR の各パラメータ

	Frequency $\nu$ (kHz)	Line width $\Delta\nu$ (Hz)	Intensity (arb. units)	$T_2$ (ms)	$T_{1s}$ (s)	$T_{1l}$ (s)	$a_s$
$\nu_+$	890	400	1.0 (0.15)*	13	4	35	0.3
$\nu_-$	495	400	0.4 (0.06)*	6	-	7.5	0

ここで、 $T_2$ は横緩和時間である。不均一電場に置かれた $^{14}\text{N}$ においては、縦緩和は次式のように2つの成分からなることが報告されており、 $T_{1s}$ は短い方 (short)、 $T_{1l}$ は長い方 (long) の緩和時間を表す。

$$S = S_{\infty} [1 - a_s e^{-t/T_{1s}} - (1 - a_s) e^{-t/T_{1l}}]$$

$S_{\infty}$ は十分長い時間が経過した後のエコー信号強度であり、 $a_s$ は短時間の指数成分の重みを表す定数で0~1の値をとる。

本研究においてはこのような文献調査等の結果から、比較的強いNQR信号を示すとされたRDXを用いて研究を実施する方針とした。RDXにおいては様々な周波数のNQR信号を計測したが、最終的にはNQR信号強度が相対的に一番高い $\nu_+$ 遷移の一つ5.192 MHzの共鳴周波数を用いた装置及び計測条件等の最適化を行った。

## 4章 マルチパルス方式を用いた NQR 計測

### 4.1 SORC (Strong Off-Resonance Comb) 信号

SORC パルス系列とは対象物質の共鳴周波数から僅かに外れた周波数 (Off-Resonance) をもった高出力・高サイクルの高周波パルス列のことである。このようなパルス系列の照射により観測される NQR 信号強度は、繰り返し時間がある時間より短くなると、飽和による減少から一転して増大することが、1982 年 Marino らによって報告されている<sup>[42]</sup>。本章では、マルチパルス系列照射下における原子核スピンの応答と計測される NQR 信号について報告する。

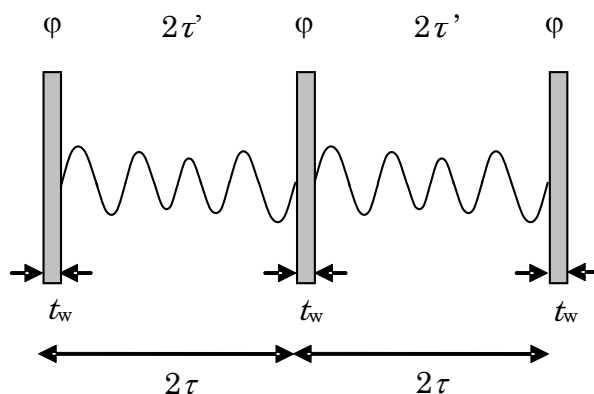


図 4.1-1 SORC パルス系列

パルス間の信号は位相敏感検波後の NQR 信号

図 4.1-1 に SORC パルス系列とそれにより誘起される検波後の NQR 信号のイメージを示す。SORC パルス系列によるこの信号は、SSFP (Steady State Free Precession) と呼ばれる場合があるが、本研究では SORC 信号と呼ぶこととする。SORC パルス系列は、flip 角を  $\varphi$ 、パルスとパルスの間の時間を  $2\tau'$  として、 $(\tau' - \varphi - \tau')$  と表わされる。ここで flip 角は、高周波磁場の強さ  $H_1$ 、パルス幅 (持続時間)  $t_w$ 、原子核の磁気回転比  $\gamma$  を用いて  $\varphi = \gamma H_1 t_w$  と定義され、高周波磁場による磁化の回転角を表わす。2章で述べたとおり、粉末 (多結晶) 試料の NQR 計測をする場合に信号強度が最大となるのは、flip 角が  $\varphi = 0.66\pi + 2n\pi$  の条件を満たす場合である。

少量の試料を対象として小さなコイルと高出力送信アンプを用いて NQR 計測を行う場合には、パルス幅  $t_w$  はパルス繰り返し時間  $2\tau$  およびパルス間隔  $2\tau'$  (数 ms) に対して一般に無視できるくらい短いので (数  $10\mu\text{s}$ )、 $2\tau' \approx 2\tau$  と見なしている場合も多い。しかしながら、対象試料が大きい場合には必然的に送信コイルも大きくなり、生成される磁場強度  $H_1$  が小さくなるため、磁化の回転に必要な flip 角  $\varphi$  を試料に与えるためにはパルス幅  $t_w$  を長くする必要がある。第 5 章に後述する手荷物検査のような場合は後者に相当するため、 $2\tau = 2\tau' + t_w$  であることに注意する必要がある。

高周波パルスの繰り返し時間  $2\tau$  が、横磁化 (FID 信号) 減衰のパラメータ  $T_2^*$  程度 (数 ms) となると、定常的な横磁化 (SORC 信号) が観測される。液体窒素温度におけるジメチルナイトラミン (DMN) ( $\text{CH}_3)_2\text{NNO}_2$  の SORC 信号を、図 4.1-2 に示す。

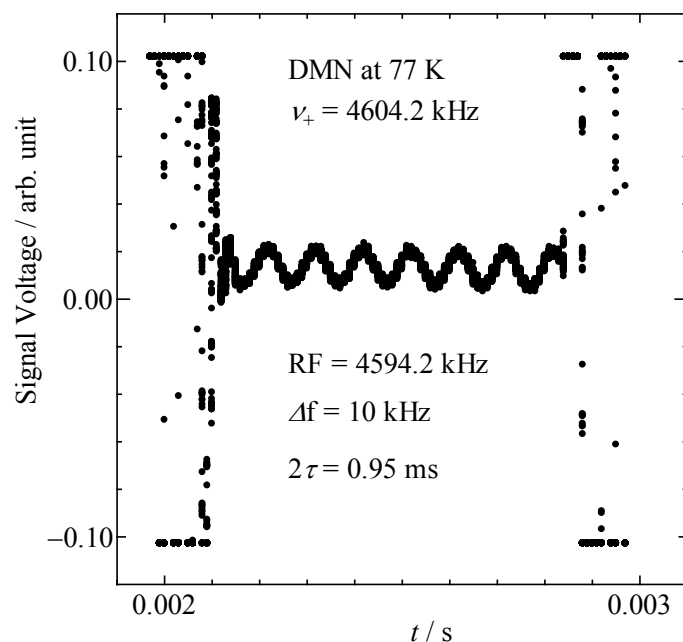


図 4.1-2 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NNO<sub>2</sub> の SORC 信号 (オフレゾナンス周波数 10 kHz)

高出力の高周波パルスを連続的に照射するとき、定常的な信号がパルスとパルスの中に観測される。そのためパルス間の照射休止時間を「観測窓」呼ぶこともある。このような条件で観測される信号は、通常の磁気共鳴で観測している熱平衡状態からの信号とは異なる。熱平衡状態からの信号は、高出力の高周波パルスを連続的に照射するとき、飽和のため消失するので、少し磁気共鳴実験の経験のある者にとっては、一見不思議な現象であるが、パルス NMR の初期の段階からこのような現象は知られていた<sup>[43]</sup>。SORC パルス系列を用いる方法では、高周波パルスの繰り返し時間  $2\tau$  が数 ms に設定されるため、NQR 信号計測の高速化が可能となる。図 4.1-2 に示した (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NNO<sub>2</sub> の検波後の SORC 信号の観測窓中心電圧を SORC 信号強度としたときの、パルス繰り返し時間と SORC 信号強度の関係を図 4.1-3 に示す。パルスの繰り返し時間を短くして行くとき、飽和のため一旦信号強度が減少するが、パルス繰り返し時間が更に短くなると再び増加に転ずる様子が分かる。

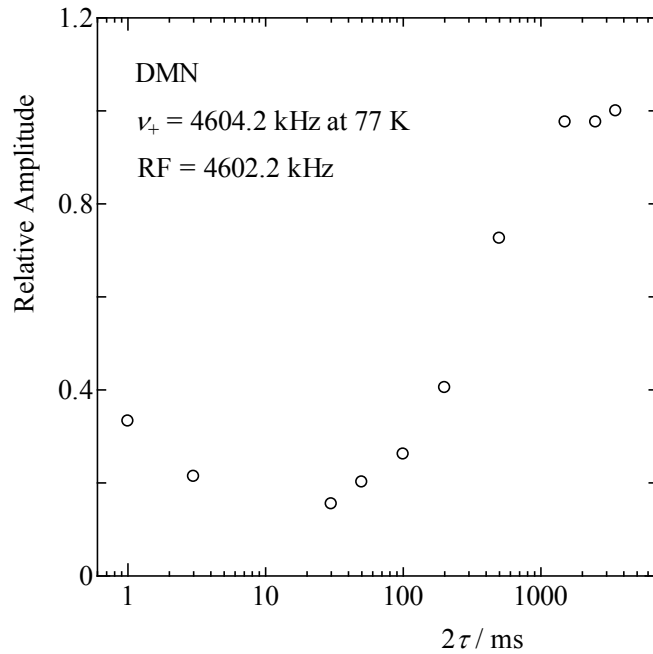


図 4.1-3 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NNO<sub>2</sub> の NQR 信号強度のパルス繰り返し時間依存

Kim らは、亜硝酸ナトリウム NaNO<sub>2</sub> の液体窒素下の NQR 測定において、パルス繰り返し時間を短くしていくとき、すでに 100 s で FID 信号強度の減少が始まり、10 ms では熱平衡時の信号強度の 1/50 程度に減少するにもかかわらず、さらに短くして 5 ms 以下にすると一転して信号強度が急速に増加することを報告した<sup>[44]</sup>。1 ms のときの信号強度は、10 ms のときの値の 20 倍程度となると報告されている。

次に NaNO<sub>2</sub> の ν<sub>+</sub> について、室温下で同程度の S/N 比の信号を得るのに必要な時間を、通常の平衡状態からの FID 信号を用いた場合と、SORC 信号を用いた場合とで比較した。それぞれの結果を、図 4.1-4(a) および図 4.1-4(b) に示す。SORC を用いると検出に要する時間は、FID 信号を用いた場合の約 1.7 時間から、約 40 秒に短縮された。

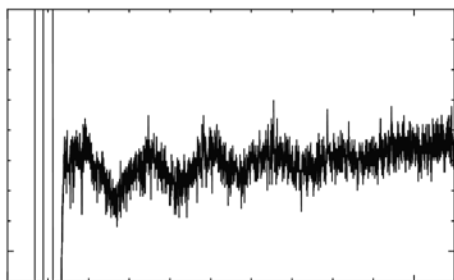


図 4.1-4(a) NaNO<sub>2</sub> の FID 信号 (室温)  
RF = 4636 kHz 繰り返し時間: 1.5 s  
積算回数: 4096 測定時間: 1.7 h

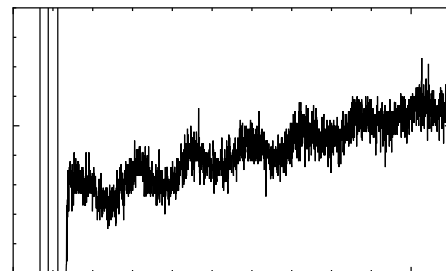


図 4.1-4(b) NaNO<sub>2</sub> の SORC 信号 (室温)  
RF = 4636 kHz 繰り返し時間: 2 ms  
積算回数: 4096 測定時間: 40 s

## 4.2 従来方式を用いた NQR 信号計測<sup>[45]</sup>

### 4.2.1 従来方式を用いた NQR 信号計測

マルチパルス法を用いた場合における、NQR 信号強度のパルス系列応答特性を明らかにするために、ジメチルナイトラミン(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NNO<sub>2</sub> (DMN) を用いて、以下の実験を行った。

試料としては、DMN 7 g をパイレックスガラス製アンプルに封入し、NQR 周波数が温度に依存することの影響を防ぐために液体窒素下にて冷却したものを用いた。測定用のコイルは、銅線をガラスアンプルの試料部分を完全に覆うように直接巻きつけて作製した。試料の概要を図 4.2.1-1 に示す。

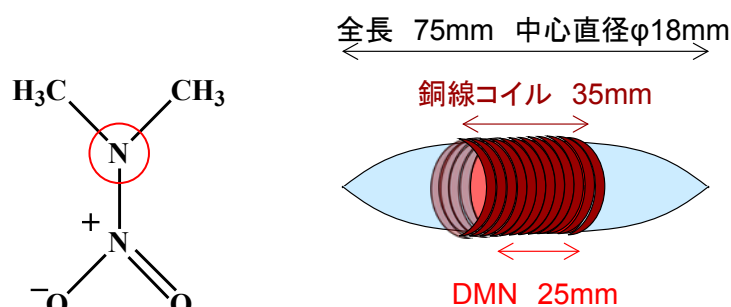


図 4.2.1-1 DMN の化学構造 (左) と測定に用いたガラスアンプル試料の寸法等 (右)

NQR 測定に使用したのは、図 4.2-1 (左) 示した DMN のメチル基と結合している窒素原子核の共鳴周波数  $\nu_4$  である。77 K における  $\nu_4$  は 4604.25 kHz であり、各種緩和時間は  $T_1 = 0.5$  s,  $T_2 = 58$  ms,  $T_2^* = 0.87$  ms である。

マルチパルス系列下における NQR 信号強度変化の測定には、SORC (Strong Off-resonance comb) 系列:  $(\tau' - \phi - \tau)_N$ ,  $2\tau \leq T_2^*$  および SLSE (Spin Locked Spin Echo) 系列<sup>[46]</sup>: preparatory pulse  $\phi_{0^\circ} - (\tau' - \phi_{90^\circ} - \tau)_N$  と呼ばれるパルス系列を用いた。パルス系列の概念図を、図 4.2.1-2 に示す。

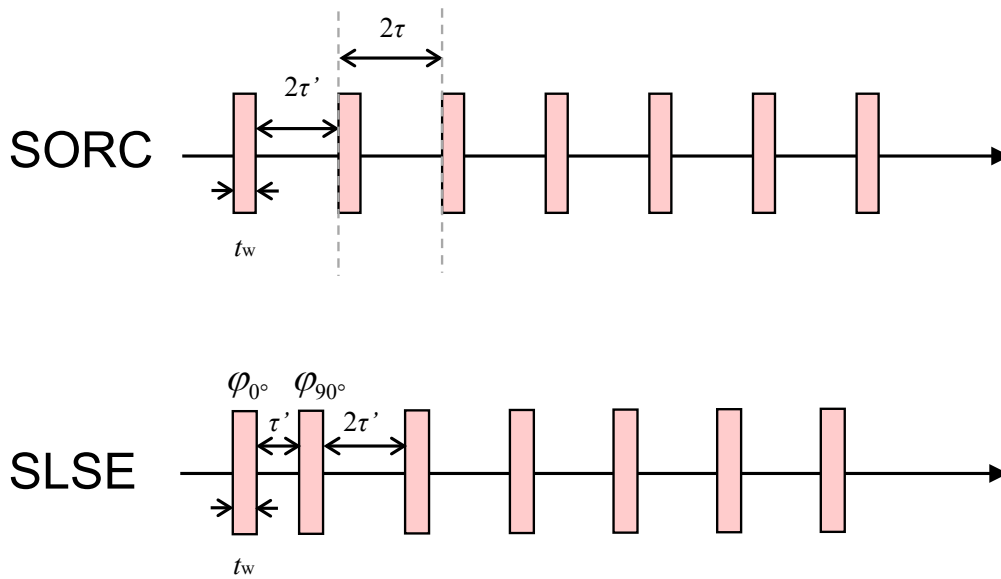


図 4.2.1-2 マルチパルス系列 SORC および SLSE の系列図

NQR 信号強度はパルス系列および検波周波数等の各パラメータに依存し、パルス間隔  $2\tau'$  に対してパルス幅  $t_w$  が十分値小さいという近似を用いると、観測窓（パルス休止時間） 中点における NQR 信号振幅  $S$  は、次式で表すことができる<sup>[47]</sup>。

$$S = \frac{1}{2} \frac{\sin\varphi \sin(\Delta\omega\tau)}{1 - \cos^2\frac{\varphi}{2} \cos^2(\Delta\omega\tau)} \quad (4.2.1-1)$$

今回の測定試料が粉末試料であることを考慮すると、次式のとおり、高周波磁場  $H_1$  の方向と窒素原子核の位置における電場勾配テンソルの  $x$  軸との成す角度  $\theta_L$  について積分を取る形となる。

$$S = \int_0^\pi d\theta_L \sin\theta_L \cos\theta_L \frac{1}{2} \frac{\sin(\varphi \cos\theta_L) \sin(\Delta\omega\tau)}{1 - \cos^2\left(\frac{\varphi \cos\theta_L}{2}\right) \cos^2(\Delta\omega\tau)} \quad (4.2.1-2)$$

ここで、 $\Delta\omega$  は検波周波数と共鳴周波数の差  $\Delta f$  に対応する角周波数 ( $\Delta\omega = 2\pi\Delta f$ )、 $\varphi$  は flip 角度であり、粉末試料においては 2 章で述べたとおり  $\varphi = \gamma H_1 t_w = 0.66\pi$  のとき FID 信号が最大となる。対象とする試料が大きい場合は  $\varphi = \gamma H_1 t_w$  において  $H_1$  が相対的に小さくなるため十分な長さのパルス幅  $t_w$  が必要となるが、本実験で使用したガラスアンブル封入の DMN 7g のような小試料に対しては、パルス幅  $t_w$  は十分値小さくなり  $t_w \sim 16\text{-}23 \mu\text{s}$  であった。本節 (4.2 節) では、パルス間隔  $2\tau'$  とパルス繰り返し時間  $2\tau$  を同じものとして扱うこととする。

式 4.2.1-2 で表された NQR 信号強度は、 $\Delta\omega\tau = (n + 1/2)\pi$  の条件を満たす場合、 $\theta_L$



に関する積分を実行して、flip 角 $\varphi$ を引数としたベッセル関数 $J_{3/2}(\varphi)$ で表すことが出来る。式の導出は、式 4.2.1-3 に示すとおりである。

$$\begin{aligned}
 S &\propto \frac{1}{2} \int_0^\pi d\theta_L \sin \theta_L \cos \theta_L \sin(\varphi \cos \theta_L) \\
 &= \frac{1}{2} \int_{-1}^1 dt t \sin(\varphi t) \\
 &= \frac{1}{2} \left[ \frac{\sin \varphi}{\varphi^2} - \frac{\cos \varphi}{\varphi} \right]_{-1}^1 \tag{4.2.1-3} \\
 &= \frac{1}{\varphi} \left( \frac{\sin \varphi}{\varphi} - \cos \varphi \right) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2\pi}{\varphi}} J_{\frac{3}{2}}(\varphi)
 \end{aligned}$$

これは、2章において 2.4-12 式で示した FID 信号強度を表す式と同じである。すなわち、 $\Delta\omega\tau = (n + 1/2)\pi$ を満たす条件下において、SORC 信号は FID 信号と同様の flip 角に対する依存性を持つことが示された。

次に、計測に用いた従来方式による NQR 計測装置および計測方法について説明する。パルス幅 $t_w$ 、パルス繰り返し時間 $2\tau$ 、照射周波数（＝検波周波数）と試料の共鳴周波数（4604.25 kHz）の差 $\Delta f$ をパラメータとして、NQR 信号強度の変化を観察した。本計測においては、位相敏感検波を用いている。検波に用いる参照波の信号源として照射波と同一の信号源を用いているので、照射高周波パルスと参照波の位相関係は常に一定である。また、照射高周波パルスは照射用高周波をチョッピングして作っているため、位相連続的である。装置のブロック図を図 4.2.1-3 に示す。

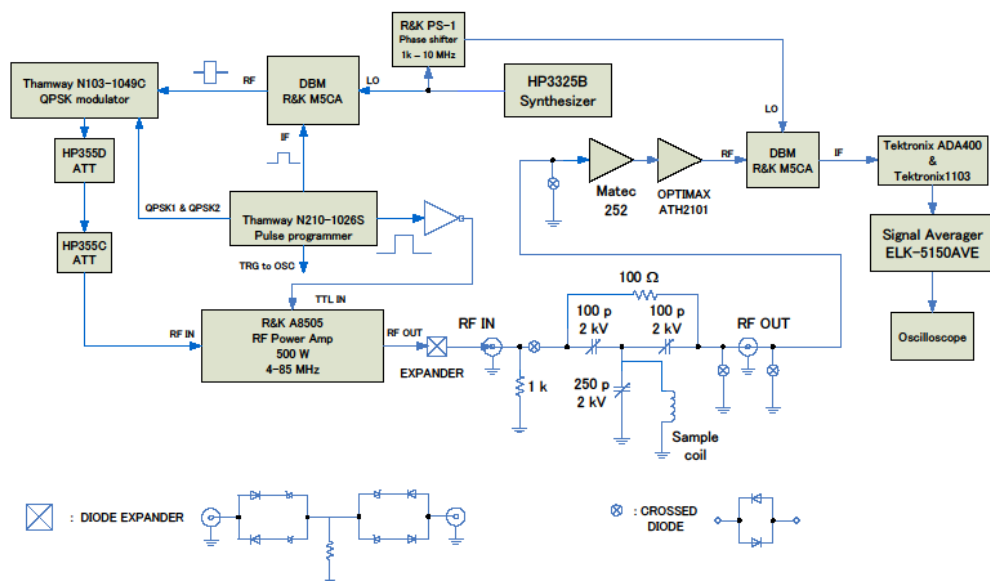


図 4.2.1-3 位相敏感検波を用いた従来方式による NQR 測定装置

位相敏感検波を用いた従来方法においては、NQR 信号は NQR 周波数と検波周波数の差分として観測される。また、NQR 信号と検波高周波の位相関係は常に一定であるため、高周波パルスの初期位相が異なっても、検波後の信号位相はパルス毎に同じ値となる。式 4.2.1-1 で与えられる NQR 信号強度は、観測窓における平均的信号振幅を表している。本実験においては観測窓中央部の信号振幅をもって NQR 信号強度の目安とした。

#### 4.2.2 NQR 信号のパルス幅依存性

まず、DMN 7g に対して液体窒素下で SORC 信号を測定し、パルス幅  $t_w$  に対する信号強度依存性を、FID 信号の場合と比較した。液体窒素温度下での DMN の NQR 周波数は 4604.25 kHz であり、照射および検波周波数は 4602.2 kHz ( $\Delta f = -2.05$  kHz) とした。図 4.2.2-1 に、FID 信号および SORC 信号のパルス幅依存性を示す。

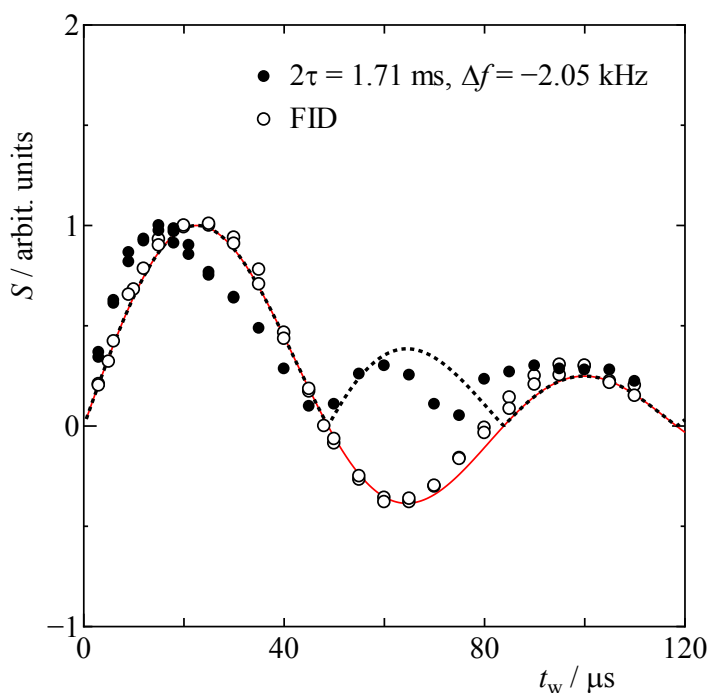


図 4.2.2-1 NQR 信号 (●:SORC; ○:FID) のパルス幅  $t_w$  依存性

図に示した信号強度は、両者の最大強度にて規格化した値である。従来方式においては、照射パルス条件が  $\Delta\omega\tau = (n + 1/2)\pi$  を満たす場合、SORC 信号強度は FID 信号強度と同じパルス幅依存性を示すことを上述したが、図 4.2.2-1 の測定においてはパルス繰り返し時間を  $2\tau = 1.71$  ms としたので  $\Delta\omega\tau = 2\pi\Delta f t \sim 7\pi/2$  となり、式 4.2.1-3 に従うことが予測される。図 4.2.2-1 中に FID 信号の最大振動振幅で規格化したベッセル関数を赤線で示したが、FID 信号および SORC 信号とも NQR 信号のパルス幅依存性は、想定されたベッセル関数で示されることが確認できた。FID 信号では信号の位相を考慮して振幅の符号を変えているが、SORC 信号の場合、振幅そのものを用いてプロットしていることに注意されたい。

### 4.2.3 NQR 信号の照射および検波周波数依存性

照射（検波）周波数と共鳴周波数の差  $\Delta f$  に対する NQR 信号の強度変化結果を示す。  
 $2\tau = 1.6 \text{ ms}$  と固定し照射（および検波）周波数を変化させて NQR 信号強度を測定した。  
 測定結果を、図 4.2.3-1 に示す。ただし、信号強度  $S$  は検波後の NQR 信号（図 4.2.3-1(a)  
 参照）の観測窓中央における振幅で評価した。

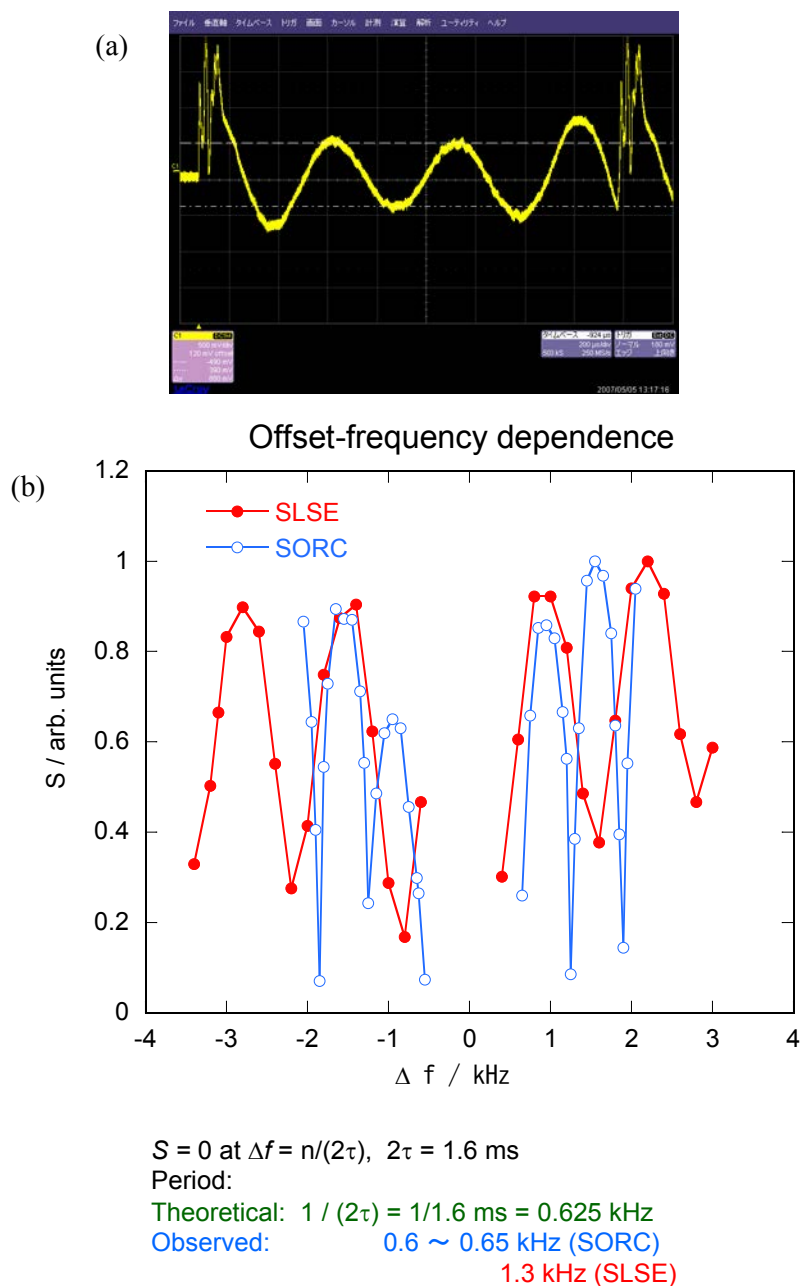


図 4.2.3-1 NQR 信号強度の検波周波数依存

- (a) 従来方式で得られた NQR 信号の例 ( $2\tau = 1.71 \text{ ms}$ , 検波周波数  $F_r = 4602.2 \text{ kHz}$ )
- (b) 照射周波数(=検波周波数)と共鳴周波数の差  $\Delta f$  の関数としての信号強度

式 4.2.1-2 で示した SORC 信号強度の式は、 $\sin(\Delta\omega\tau) = \sin(2\pi\Delta f\tau)$ の項を含むので、SORC 信号強度は、 $2\pi\Delta f\tau = n\pi$  ( $n = 0,1,2\dots$ ) の条件で 0 となるような周期、即ち  $2\tau$  の逆数の周期をもつことを示唆している。図 4.2.3-1 に示した測定結果においては、 $2\tau$  を 1.6 ms と固定したので、SORC 信号の周波数差  $\Delta f$  依存性の周期は、理論的には  $\Delta f = 1/2\tau$  より 0.625 kHz となる。

実験で得られた NQR 信号の強度変化の周期は、SORC パルス系列において 0.6~0.65 kHz と理論値に近い値となった。SLSE においては、この値の 2 倍の 1.3 kHz という結果となったが、これは定常的な信号成分の他に、スピンエコー信号成分が重なっていることが原因と予想される。

#### 4.2.4 NQR 信号のパルス繰り返し時間依存性

パルス繰り返し時間  $2\tau$  に対する NQR 信号の強度依存性を計測した結果を、図 4.2.4-1 に示す。

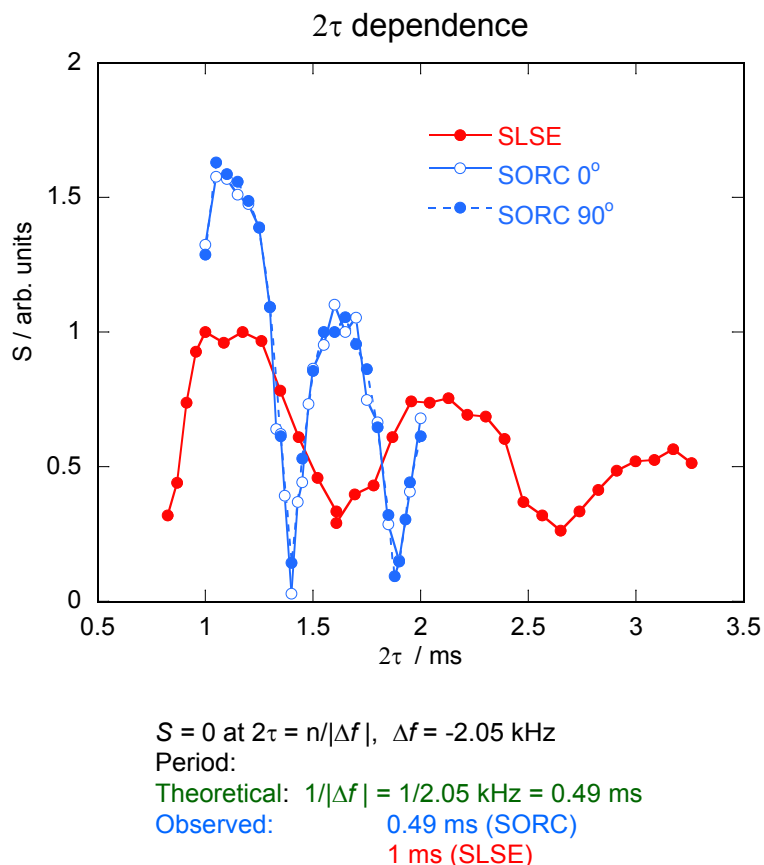


図 4.2.4-1 NQR 信号強度のパルス繰り返し時間  $2\tau$  依存性

NQR 信号強度のパルス繰り返し時間依存性には、周波数差  $\Delta f = -2.05$  kHz に固定した場合、 $2\pi\Delta f\tau = n\pi$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) より周期  $1/|\Delta f| = 0.49$  ms の振動が見られるはずである。SORC パルス系列に対する図 4.2.4-1 の実験結果では、約 0.49 ms 間隔で強度の極小が観測されており、理論的予測とよく一致している。SLSE においては約 1 ms 周期の振動が見られたが、これは現象論的には次のように解釈することができる。SORC パルス系列の場合、信号強度  $S$  がゼロになる  $2\tau$  の前後で観測窓中央付近における信号の位相が反転する。今、信号振幅で強度を評価する場合、強度の変化は sin 波を折り返したようになると予想される。一方、SLSE パルス系列の場合、SORC 信号に加えてスピンロックによるもうひとつの信号成分が加わっている。このため SORC 信号成分の位相変化の周期を反映して全体の信号振幅が変化する。このため周期が SORC パルス系列の場合と比べて約 2 倍となる。

以上のとおり、パルス法を用いた NQR 信号計測において、式 4.2.1-3 にて示したベッセル関数で表されるパルス幅依存性を持つことを確認した。また、位相敏感検波を用いた従来方式による SORC 信号強度は、パルス繰り返し時間のみでなく、検波の周波数等にも依存することが確認された。以上の検討から、SORC 信号強度のパルス系列依存性についてある程度の理解が得られた。また、同様の結果が亜硝酸ナトリウムを用いた液体窒素温度下での NQR 測定においても報告されている<sup>[48-50]</sup>。

しかしながら、これらの理解は、NQR 信号観測に際し、照射と同じ高周波源を用いた位相敏感検波を行った場合についてである。

従来 NMR/NQR の測定においては、信号取得時に位相敏感検波を行うのが一般的であった。これにより、信号の周波数を下げることができるので、要求される AD 変換器の速度やメモリの容量を低く抑えることができる。しかし、最近のエレクトロニクス技術の進歩により AD 変換器のサンプリングレートや搭載メモリ容量が飛躍的に向上されつつあり、著者は、ラジオ波帯域の信号である NQR 計測においても、NQR 信号を直接 AD 変換して取り込むことが可能だと考えた。また、上記実験においては観測窓中央部の信号振幅を NQR 信号強度と定義したが、SORC 信号はパルスに近い観測窓における信号振幅が大きいという特徴があった。したがって、上記の実験において確認された NQR 信号振幅の照射パルス系列条件への依存性を解消するために、爆薬検知を想定した NQR 信号計測においては、信号取得時には位相敏感検波を行わず、直接サンプリングを行うこととし、さらに NQR 信号強度を観測窓中央の振幅で評価するのではなく観測窓全体のデータに対して FFT 処理を行い評価することとして、装置の設計開発を行った。次節に、新方式による NQR 計測装置の詳細を述べ、それを用いた NQR 信号の特性を議論する。

### 4.3 NQR 信号の直接集録および FFT 処理を用いた NQR 信号計測<sup>[51]</sup>

#### 4.3.1 本研究で開発した NQR 計測

前節までの実験は、従来 NMR/NQR 計測に用いられているように、信号取得時に位相敏感検波を行う計測方法によって行われた。これは、波形発生器にて連続的に生成した高周波を、送信アンプに入力しパルス成形することで試料に高周波パルスとして照射を行うと同時に、受信信号に連続波として掛け合わせることで目的信号との差の周波数を計測する手法である。位相連続的な多数の高周波パルス後の信号の積算を可能とするためには、信号集録前のこの位相敏感検波が必要不可欠である。

位相敏感検波を用いた NQR 装置（ブロック図を図 4.2.1-3 に記載）と、著者が前述の着想で設計開発した NQR 装置（ブロック図を図 4.3.1-2 に記載）の概略図を、図 4.3.1-1 に比較して示す。

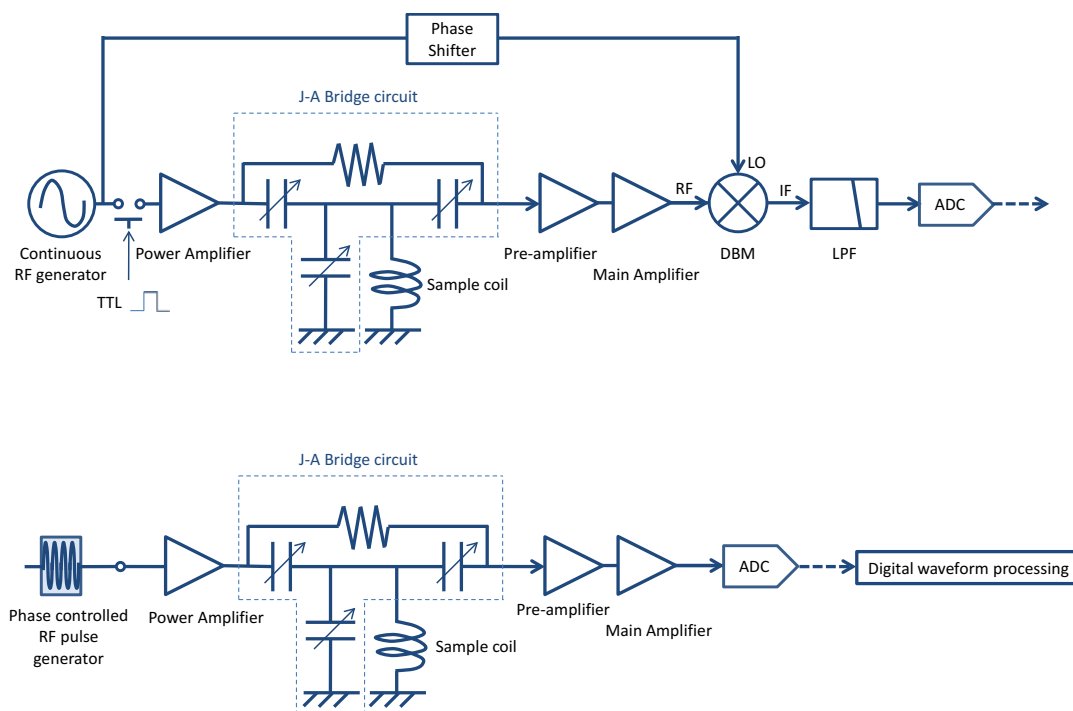


図 4.3.1-1 NQR 装置ブロック図

上：従来方式の NQR 装置構成

下：本研究で開発した NQR 装置構成

従来方式においては、通常、照射する高周波パルスの初期位相は毎回異なるため、試料から発生する NQR 信号も毎回異なる初期位相を持つこととなり、検波を行わずに AD 変換して積算すると信号が消失してしまう。したがって、NQR 信号を AD 変換して集録する前に、信号成分と照射に用いた連続高周波を掛け合わせ、同一位相の信号とする必要がある。一方、本研究においては、数値データとして用意した初期位相 0 から



始まる高周波データを、照射のたびに DA 変換して毎回のパルス照射を行うこととした。この場合、試料から発生する NQR 信号も毎回同じ初期位相を持つことを確認した。したがって、信号集録の前に検波等を行う必要がなく、直接 NQR 信号を集録し積算することが可能となった。なお、図 4.3.1-1 においては、AD 変換器以降の点線は PC 内の信号処理を表すが、この詳細については後述する。

次に、本研究で開発した NQR 装置のブロック図を図 4.3.1-2 に示し、詳細を説明する。

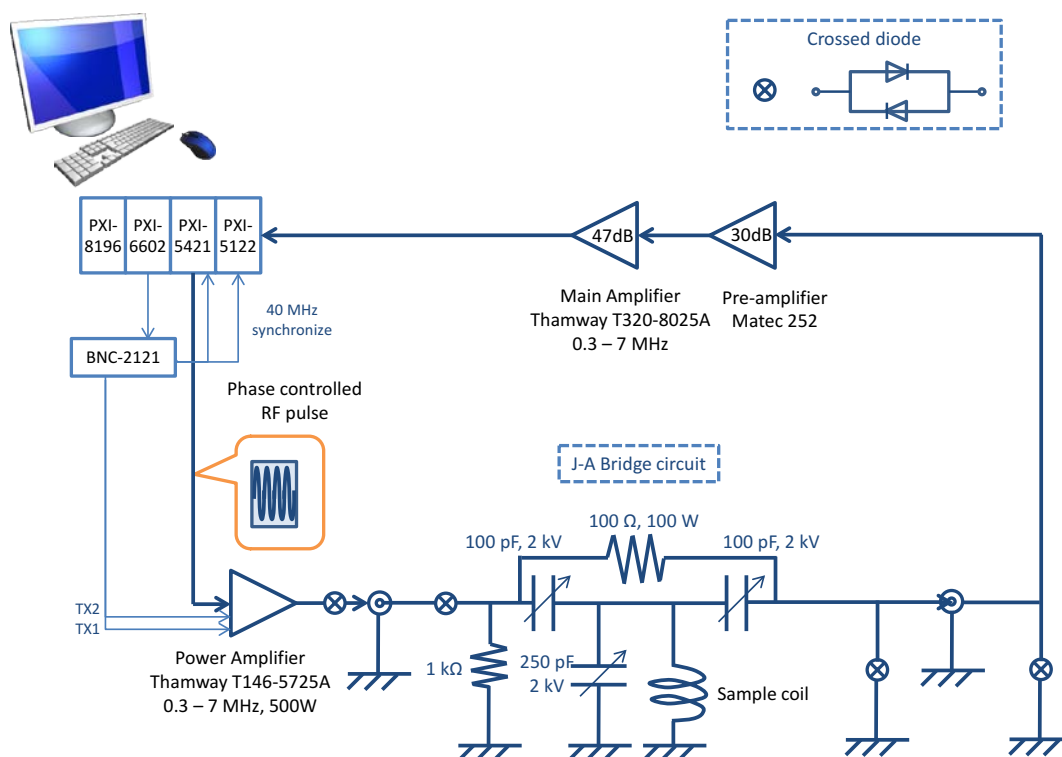


図 4.3.1-2 新方式 NQR 装置ブロック図

照射高周波パルスは、数値データとして用意した高周波を DDS 方式にて任意波形発生器 (National Instruments, NI, PXI-5421) により高周波パルスとして生成し、高周波電力増幅器 (Thamway, 500 W) にて増幅され生成される。高周波電力増幅器は対応帯域が 300 kHz~7 MHz、最大出力電力 500 W、duty 比 20 %が可能であり、下流へのノイズを低減させるために RF スイッチとアンプのスイッチをそれぞれ TTL パルスにて制御する仕様とした。本 NQR 計測装置では、高周波パルスの送信および NQR 信号の受信を同一のコイルを用いて行うこととしたため、2 章で説明した Jeffery-Armstrong 型ブリッジ回路を用いて、可変コンデンサの容量を調節することにより、インピーダンス整合、および送信側と受信側の分離を実現した。パルス照射後、試料から発生する NQR

信号は、前置増幅器 (Matec 252, 30 dB) と主増幅器 (Thamway, 47 dB/最大 95 dB) で増幅される。増幅された信号は、512 MB のオンボードメモリ搭載の高速デジタル (NI, PXI-5122) にて AD 変換・集録され、データは FIFO (Fast in fast out) 方式により逐次コントロール部搭載のメモリに転送される。データ転送は PXI シャーシのバックプレーンで行われており、PCI と同程度の転送レート 133 MB/s であるが、これは PCI-Express ベースの規格である PXIe を用いた場合、同じ構成で大幅な時間短縮が期待されることを示している。実際、PXIe 規格のモジュールを用いて同じ計測プログラムを用いて NQR 計測実験を行った場合、データ転送にかかる時間は PXI 規格での装置構成で計測を行った場合に比べて半分程度短縮されることを確認した。転送されたデータには、プログラム上で、積算、直交検波、FFT 等の処理が行われる。各モジュール計測器をコントロールするコンピュータ部 (NI, PXI-8196) も PXI 規格で接続されており、PXI-5421 および PXI-5122 はグラフィカル開発言語 LabVIEW8.5 を用いて開発した計測制御プログラムにより、カウンタ (NI, PXI-6602) にて生成された 40 MHz クロックパルスにて同期制御され、高周波電力増幅器への制御パルス入力および信号処理も同一プログラムで実行するものとした。

ここで、直交位相検波について説明しておきたい。これは、互いに位相が  $90^\circ$  異なる二つの高周波による位相敏感検波である。検波によって得られたそれぞれの結果をフーリエ変換したのち合成することで、共鳴信号の真の周波数を知ることができる。ひとつの高周波による位相敏感検波では参照波と共鳴信号との周波数差の絶対値が分かるのみである。従って、共鳴周波数からの物質同定を迅速に行うためには直交検波が不可欠であると考えられる。直交検波では、連続した高周波 ( $\cos$  成分) と位相が  $\pi/2$  遅れた成分 ( $\sin$  成分) を移相器にて生成し、信号成分にそれぞれ掛け合わせる。コイルで検出される NQR 信号電圧を  $V(t) = V_0 e^{-t/T_2^*} \cos(\omega_Q t)$  とすると、直交検波によって得られる信号電圧  $S(t)$  は以下で表される。

$$\begin{aligned}
 S(t) &= V(t) e^{-i(\omega_r t + \phi)} = V_0 e^{-t/T_2^*} \cos(\omega_Q t) e^{-i(\omega_r t + \phi)} \\
 &= \frac{V_0}{2} e^{-t/T_2^*} (e^{i\omega_Q t} + e^{-i\omega_Q t}) e^{-i(\omega_r t + \phi)} \\
 &= \frac{V_0}{2} e^{-t/T_2^*} [e^{i\{(\omega_Q - \omega_r)t - \phi\}} + e^{-i\{(\omega_Q + \omega_r)t + \phi\}}] \quad (4.3.1-1) \\
 &= \frac{V_0}{2} e^{-t/T_2^*} [\cos\{(\omega_Q - \omega_r)t - \phi\} + i \sin\{(\omega_Q - \omega_r)t - \phi\} \\
 &\quad + \cos\{(\omega_Q + \omega_r)t + \phi\} - i \sin\{(\omega_Q + \omega_r)t + \phi\}]
 \end{aligned}$$

ここで、NQR 信号と検波に用いる高周波 (参照波) の位相差を  $\phi$ 、NQR 周波数および検波周波数の角周波数をそれぞれ  $\omega_Q$  および  $\omega_r$  とした。  $\omega_Q \approx \omega_r$  である場合は、図

4.3.1-3 に模式的に示したように、適切なローパスフィルタ（LPF）を使用することで差周波数信号成分だけを抽出することが可能となる。

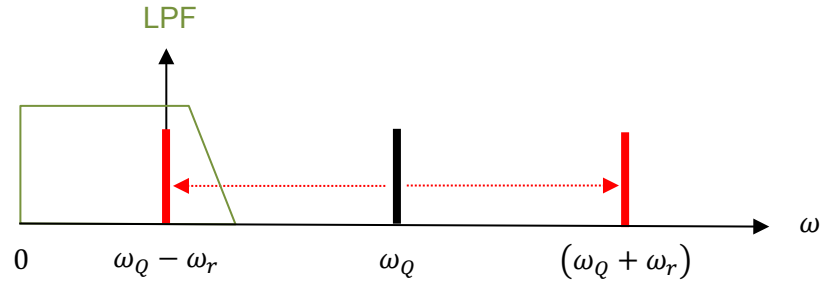


図 4.3.1-3 直交検波による信号の周波数成分変化と LPF による信号処理イメージ

参照電圧の位相 $\phi$ を調節することによって $\pi/2$ だけ異なる信号成分、つまり、吸収成分と分散成分を分離することが可能となり、2つのDBM（Double Balanced Mixer）と移相器を組み合わせ、実際の信号処理は図4.3.1-4のように行われる。

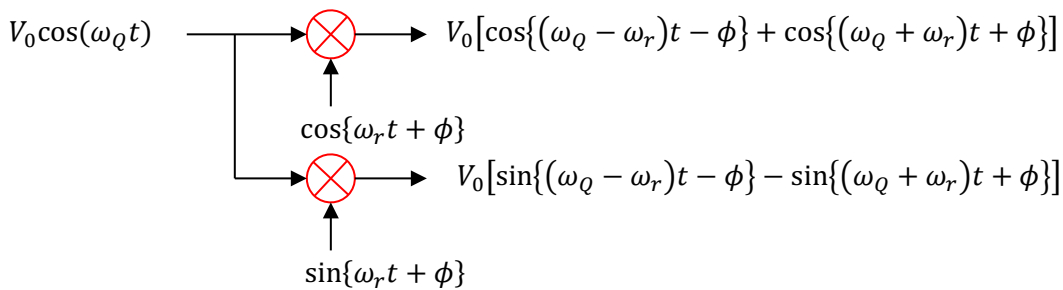


図 4.3.1-4 直交検波の概念図

ローパスフィルタを通った後の直交検波出力は  $\Delta\omega = \omega_Q - \omega_r$  ,  $a = 1/T_2^*$  として次のように表すことができる。ただし、位相が  $\pi/2$  だけ異なる成分を複素数の実数部と虚数部として表現している。

$$S(t) = \frac{V_0}{2} e^{-at} [\cos(\Delta\omega t - \phi) + i \sin(\Delta\omega t - \phi)] \quad (4.3.1-2)$$

ここで  $\phi = 0$  に調節した場合について、フーリエ変換を施して周波数スペクトル

$F(\omega)$  を得てみよう。

$$\begin{aligned}
 F(\omega) &= \int_0^{\infty} S(t)e^{-i\omega t} dt = \frac{V_0}{2} \left[ \int_0^{\infty} e^{-at} \cos(\Delta\omega t) e^{-i\omega t} dt + i \int_0^{\infty} e^{-at} \sin(\Delta\omega t) e^{-i\omega t} dt \right] \\
 &= \frac{V_0}{4} \left[ \left( \frac{a}{a^2 + (\omega - \Delta\omega)^2} + \frac{a}{a^2 + (\omega + \Delta\omega)^2} \right) - i \left( \frac{\omega - \Delta\omega}{a^2 + (\omega - \Delta\omega)^2} + \frac{\omega + \Delta\omega}{a^2 + (\omega + \Delta\omega)^2} \right) \right] \\
 &\quad + \left[ \left( \frac{a}{a^2 + (\omega - \Delta\omega)^2} - \frac{a}{a^2 + (\omega + \Delta\omega)^2} \right) - i \left( \frac{\omega - \Delta\omega}{a^2 + (\omega - \Delta\omega)^2} - \frac{\omega + \Delta\omega}{a^2 + (\omega + \Delta\omega)^2} \right) \right] \\
 &= \frac{V_0}{2} \left[ \frac{a}{a^2 + (\omega - \Delta\omega)^2} - i \frac{\omega - \Delta\omega}{a^2 + (\omega - \Delta\omega)^2} \right]
 \end{aligned}$$

(4.3.1-3)

式 4.3.1-3 の最後の式の実数部と虚数部がそれぞれ吸収成分と分散成分に対応することになり、吸収成分だけを取り出すとき、 $\omega = \Delta\omega$  でピークが検出される。以上が直交検波とフーリエ変換による信号検出の原理であるが、ひとつの高周波だけによる検波の場合は、式 4.3.1-2 の、例えば  $\cos$  項のみが検波出力となるので、そのフーリエ変換は式 4.3.1-3 の中段の式の第 1 項と第 2 項だけになる。従って、吸収成分（実数部）には  $\omega = \Delta\omega$  の真のピークの他に、 $\omega = -\Delta\omega$  にも同様なピークが出現することになり、真の共鳴周波数が判定できないことになる。我々の装置では式 4.3.1-4 に示したパワースペクトル（周波数スペクトルの実数部と虚数部のそれぞれの二乗の和についての平方根）を表示しているが、このあたりの事情は同様である。

$$F(\omega) = F_R(\omega) - iF_I(\omega) \quad (4.3.1-4a)$$

$$F_P(\omega) = \sqrt{F_R(\omega)^2 + F_I(\omega)^2} \quad (4.3.1-4b)$$

ところで検波という信号処理を行うと計測信号と参照信号の差の周波数を観測することとなるため、データ集録に必要なサンプリングレートを下げることが可能である。そのため、AD 変換器のサンプリングレートおよびメモリ容量が不足していた時代には、信号処理の第一段階で採用されていた。現代では直交位相検波の精度と安定性の向上のため、高速 AD 変換器を用いたデジタル直交検波を用いるスペクトロメータも多いが、

直交検波後の信号をメモリに積算集録している。一方で NQR 信号電圧が照射高周波周波数に依存して周期的に弱まるのが前節の実験でも確認された。著者は、この原因が、検波後の信号を積算集録することにあるのではと推測し、検波する前に信号を積算集録し、その後、直交検波を行う方法を試みた。高周波パルス後の NQR 信号を直接積算できるためには、信号の位相が揃っていることが必要と考えられる。さもなくば、積算によって平均化されるとき消失してしまう。そこで、同一の初期位相をもつ高周波パルスを作成し照射する仕様とした。高周波パルス照射下でパルスとパルスの間に観測される定常的 NQR 信号を、高速 AD 変換器で取り込み、メモリ上に積算集録した。

本研究で開発した NQR 装置の AD 変換器後の信号処理の詳細を、図 4.3.1-5 に示す。

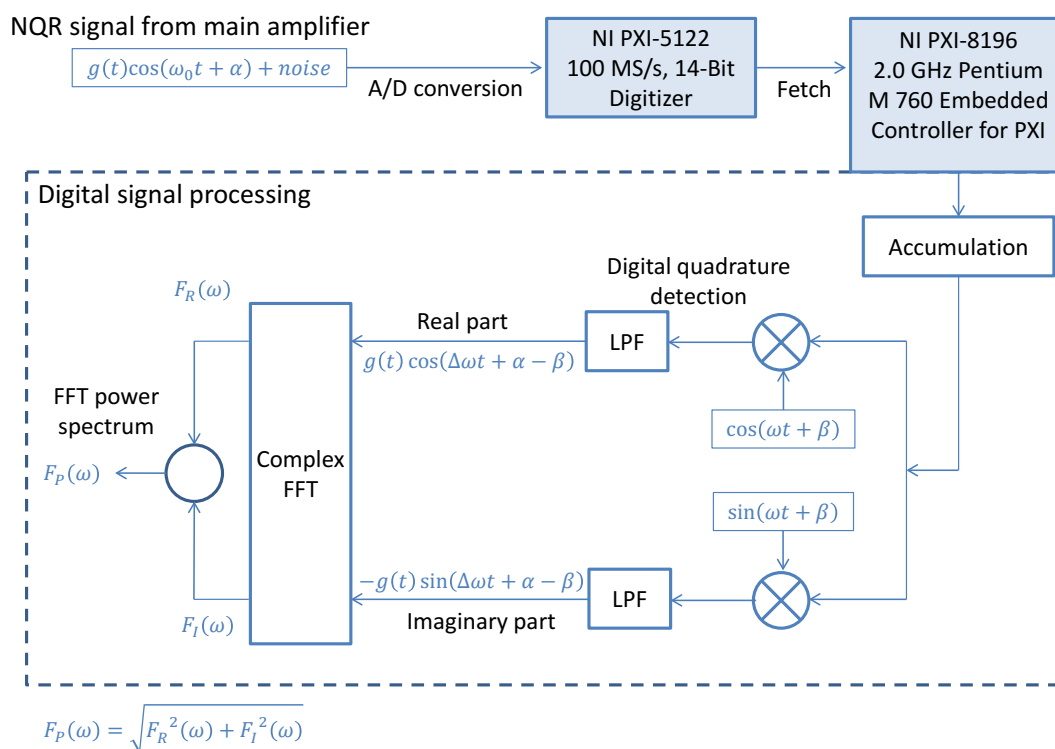


図 4.3.1-5 新方式の NQR 装置における信号処理のプロセス

信号はデジタルライザー NI PXI-5122 にて AD 変換され、そのオンボードメモリから制御用 PC (NI PXI-8196) のメモリに逐次転送され積算される。式 4.3.1-1 で示した直交検波処理は、デジタル値による参照信号を積算後の信号に掛け合わせて実行した。この新方式の NQR 装置を用いて、液体窒素温度下 (77 K) における DMN 試料の NQR 信号強度が、照射高周波パルス条件に依存するか調べた結果を、以降に示す。

### 4.3.2 SORC 信号強度の照射周波数依存性

照射高周波パルスの周波数が SORC 信号に与える影響の有無を調べるために、検波周波数を一定として以下の実験を行った。測定対象としては、前節と同様に、ガラスサンプルに封入したジメチルナイトラミン(DMN) 7 g を 77 K に冷却したものを用いた。照射パルスは  $N = 3000$  回の繰り返しとし、データ集録後に積算及び検波処理を行っている。計測条件は以下の通りである。

- ・パルス繰り返し時間  $2\tau = 2$  ms
- ・パルス幅  $t_w = 2$   $\mu$ s ;  $\varphi = \gamma H_1 t_w$
- ・照射電圧  $V_{pp} = 200$  V (50  $\Omega$  負荷)
- ・照射周波数  $F_t = 4602.1 \sim 4606.2$  kHz
- ・検波周波数  $F_r = 4602.2$  kHz (一定)

照射周波数 4602.1 kHz の高周波パルスを照射して測定した NQR 信号を、図 4.3.2-1 に示す。

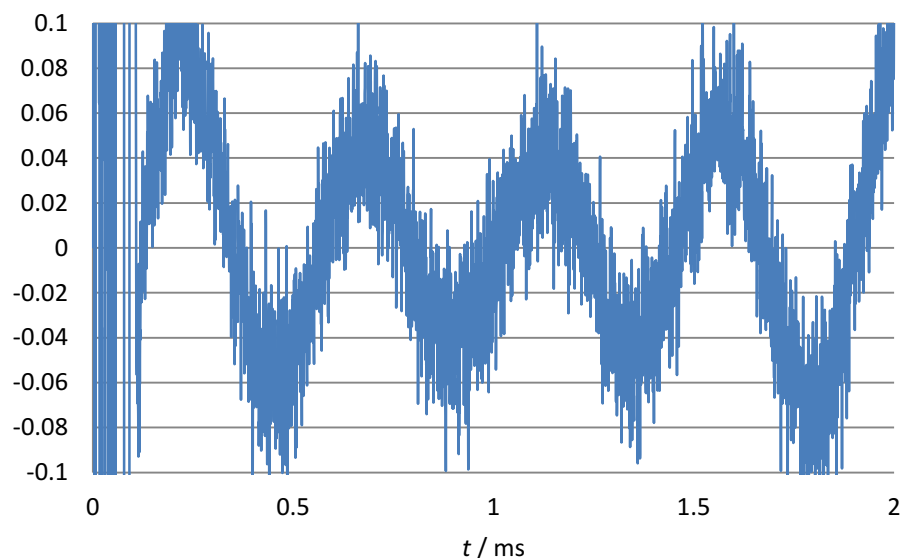


図 4.3.2-1 データ集録後に積算及び検波処理をした NQR 信号の例

これは、照射高周波パルスとその後のパルス休止時間を合わせた 2 ms の集録データを 3000 回積算し、検波信号処理した後の結果である。NQR 信号がはっきりと確認される。AD 変換のサンプリングレートは 40 MS/s であるので、集録データ数は 80000 ポイントであるが、検波処理の後に 1/20 にデシメート処理しているため、図 4.3.2-1 に示したデータ数は 4000 ポイントとなっている。この信号に FFT 処理を施した結果を、図 4.3.2-2 に示す。照射パルス幅は 2  $\mu$ s であるが、コイルに残った電流のリンギングが信号に影響することを排除するために、1000 ポイント (0.5 ms) 以降を FFT 処理範囲

とした。

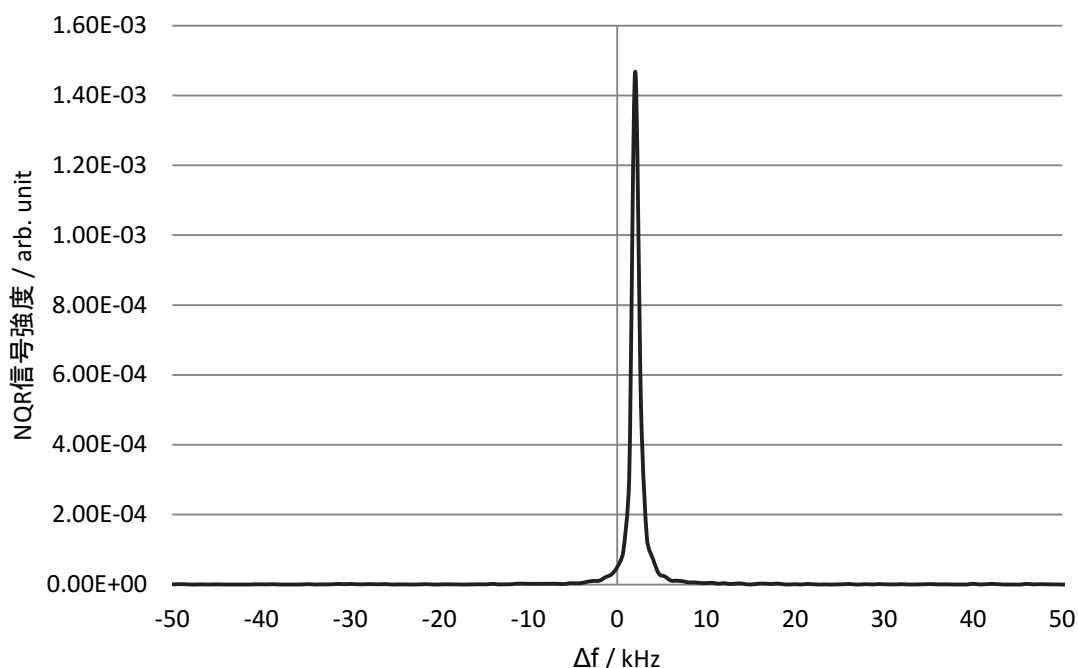


図 4.3.2-2 NQR 信号の FFT スペクトル

横軸は、NQR 信号周波数の検波周波数 (4602.2 kHz) との差  $\Delta f$  である。ピークは、+2 kHz のところに出現しているため、DMN 試料の NQR 周波数が 4604.2 kHz であることが示されている。図 4.3.2-1 に示した時間領域の NQR 信号において、2 ms の範囲に 4 個のうねりがあるので NQR 周波数が検波周波数 4602.2 kHz から約 2 kHz ずれていることが推定されるが、それが+/-どちらにずれているかはわからない。直交検波と複素 FFT 処理を行うことにより、NQR 信号周波数を容易に求めることができる。

次に、図 4.3.2-1 に示した検波後 NQR 信号の観測窓中央付近の最大振幅および図 4.3.2-2 に示した NQR 信号の FFT ピーク面積を、横軸を照射周波数として図 4.3.2-3 に示す。

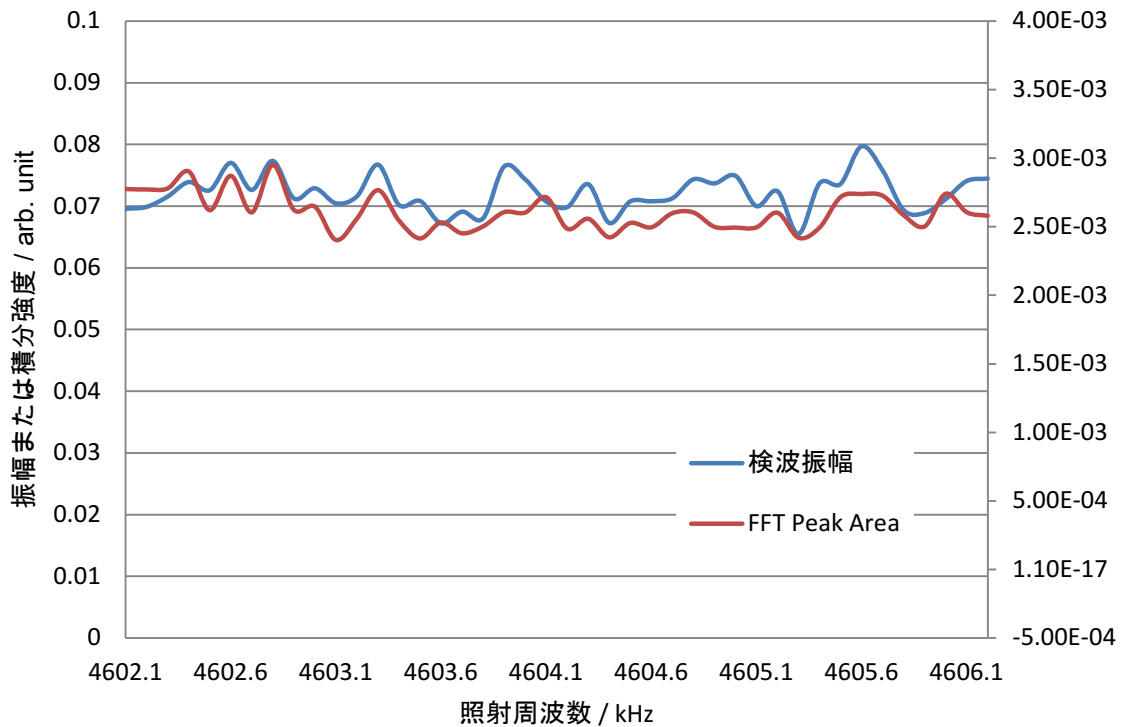


図 4.3.2-3 検波後信号の観測窓中心における信号振幅および FFT ピーク面積

図 4.3.2-3 に示したように、FFT ピーク面積で評価した場合だけでなく、観測窓中央における振幅で評価した場合の何れの場合も、信号強度の照射周波数依存は観測されなかった。観測窓中央における振幅で評価した場合、従来の方式では、図 4.2.3-1 で示したように、信号強度が照射（及び検波）周波数に依存性して周期的に変化したのと比べて著しい違いである。

パルス NQR 計測法においては、パルス幅 $t_w$ の逆数程度の周波数成分が高周波パルスに含まれる。すなわち、上記実験の場合は

$$\frac{1}{t_w} = \frac{1}{2 \mu\text{s}} = 500 \text{ kHz}$$

であるから、500 kHz 程度の周波数範囲の高周波成分が照射高周波パルスに含まれるので、照射周波数が共鳴周波数から数 kHz 程度ずれることは、NQR 信号強度にはほとんど影響しないと考えられる。事実、新方式では信号強度の照射周波数依存は観測されなかった。従来法における位相敏感検波では、照射と検波に同じ高周波を使用するが、以上の結果から、前節の図 4.2.3-1 において観測された信号強度の周波数依存性は、照射周波数ではなく、検波周波数との関係で説明されることが示唆される。



### 4.3.3 SORC 信号強度の検波周波数依存性

4.3.2 項では、照射高周波の周波数が NQR 共鳴周波数の近傍である限り、NQR 信号強度は、照射周波数には依存しないことを明らかにした。本項では、照射周波数を一定にして検波周波数を変化させた場合の NQR 計測を行い、新方式の NQR 計測における検波周波数依存性を検討する。NQR 信号強度の検波周波数依存性は、以下の 2 通りの方法で調べた。

一つ目は、照射周波数を一定にした高周波パルス照射及びデータ集録を毎回行い、プログラム上の検波周波数を変化させていく方法である。二つ目は、ある NQR 信号の直接集録データに対して、様々な周波数を用いた検波処理を行う方法である。この二つの方法で、新方式 NQR 計測における NQR 信号の検波周波数依存性を検討した。

#### (1) 測定ごとに検波処理の周波数を変更する方法

試料および測定条件は、前項の SORC 信号強度の照射周波数依存性を検討した実験と同様である。ただし、照射周波数のみ 4604.2 kHz で一定としている。

- ・パルス繰り返し時間  $2\tau = 2 \text{ ms}$
- ・パルス幅  $t_w = 2 \mu\text{s}$
- ・照射電圧  $V_{pp} = 200 \text{ V}$  (50  $\Omega$  負荷)
- ・照射周波数  $F_t = 4604.2 \text{ kHz}$
- ・積算回数  $N = 3000$  回

この照射条件を用いて直接積算集録した信号に対して、4602.0 kHz で検波処理を行った NQR 信号と、その時のパワースペクトルを、図 4.3.3-1 に示す。FFT 処理は、照射パルスの影響を避けるため、左図に示されている時間軸の 1000 ポイント（照射開始から 0.5 ms）以降を対象に行った。

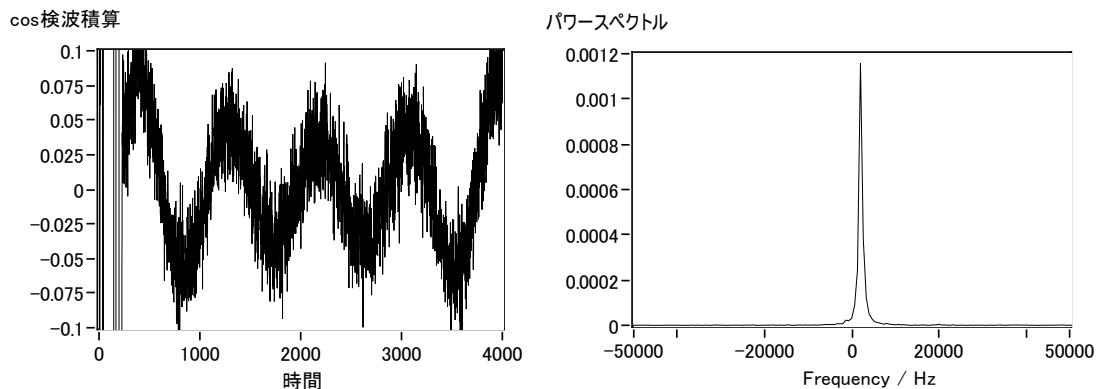


図 4.3.3-1 4604.2 kHz で照射を行い 4602.0 kHz で検波処理した DMN の NQR 信号 (左図) とそのフーリエスペクトル (右図)

NQR 信号強度の評価には、図 4.3.3-1 の右図に示すようなフーリエスペクトルの積分強度を用いた。 検波周波数を変化させて、NQR 信号強度の検波周波数依存を調べた結果を図 4.3.3-2 に示す。

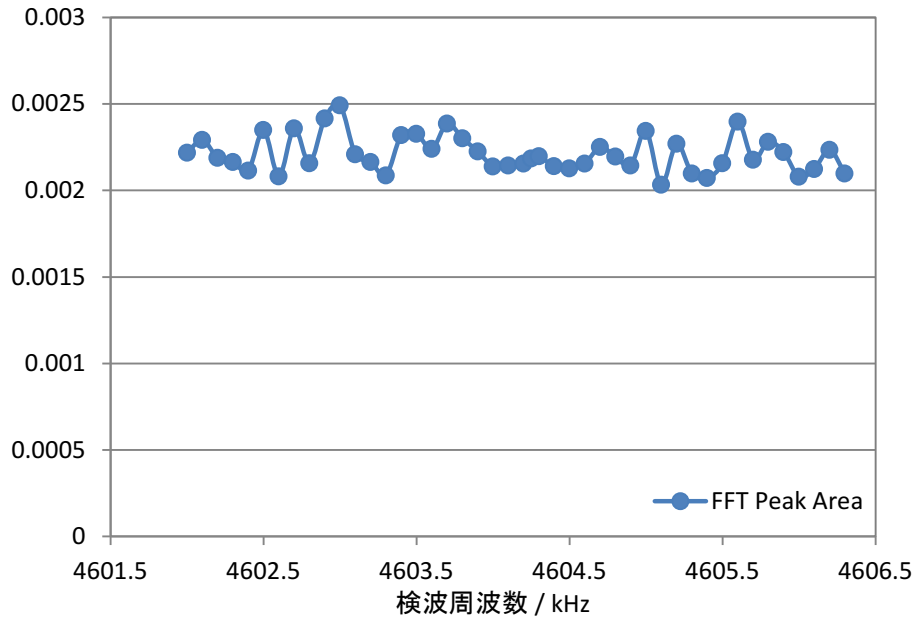


図 4.3.3-2 照射周波数を一定にした場合の NQR 測定におけるフーリエスペクトル積分強度の検波周波数依存性

新方式では NQR 信号強度は検波周波数に依存しないことが確認された。

(2) 同一の NQR 信号データに対して種々の検波周波数で検波を行う方法  
測定条件を以下に示す。 試料は (1) と同様、77 K に冷却した 7 g の DMN である。

- ・パルス繰り返し時間  $2\tau = 2 \text{ ms}$
- ・パルス幅  $t_w = 2 \text{ }\mu\text{s}$
- ・照射電圧  $V_{pp} = 200 \text{ V}$  (50  $\Omega$  負荷)
- ・照射周波数  $F_t = 4604.2 \text{ kHz}$
- ・積算回数  $N = 3000$  回

上記条件にて集録し、3000 回の積算処理を行った NQR 計測データを、図 4.3.3-3 に示す。

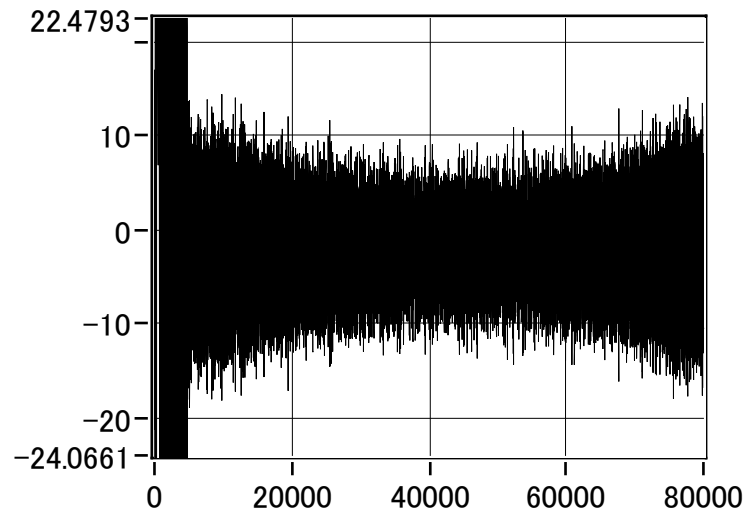


図 4.3.3-3 AD 変換および積算直後の NQR 信号データ

NQR 信号電圧は、40 MHz のサンプリングレートで AD 変換を行っているため、2 ms 時間のデータは 80000 ポイントのデータとして集録される。また、SORC 信号成分は経験的に、FID-like な減衰項と Echo-like な増幅項の足し合わせで表現できることが知られており、図 4.3.3-3 に示した SORC 信号は真ん中が窪んだ形となっている。

図 4.3.3-3 に示した計測データに、様々な周波数の参照波データを用いてデジタル直交位相検波を行った。検波周波数は、4602.0~4606.9 kHz まで、0.1 kHz 刻みで変更した。検波後のデータの一つとして、周波数 4602.0 kHz の参照波を用いて検波後、データ数を 1/20 に減らす数値処理を施した結果を、図 4.3.3-4 に示す。

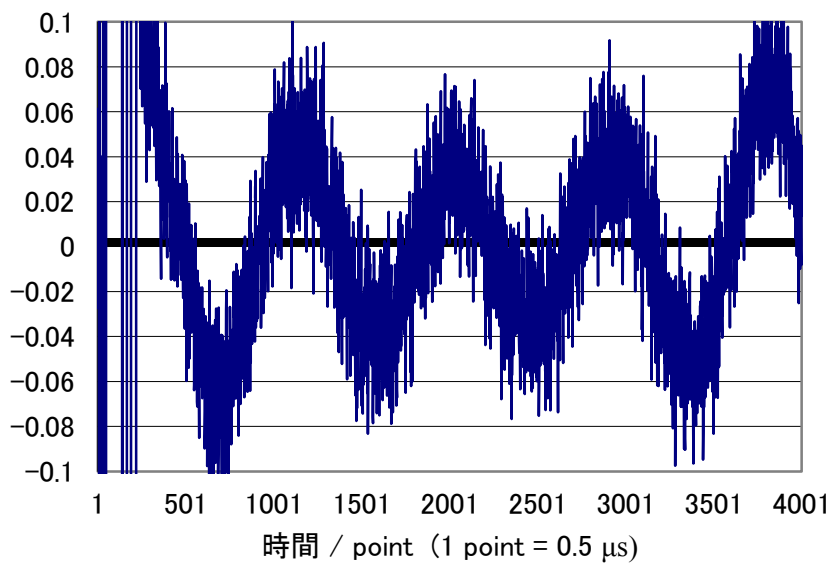


図 4.3.3-4 検波後データの例（検波周波数は 4602.0 kHz）

いろいろな検波周波数で検波して得られたデータを、それぞれ FFT 処理してフーリエスペクトルを得た。FFT 処理は、図 4.3.3-4 に示されたような検波後の NQR 信号において、250、1000、2000 ポイント（それぞれ、0.125 ms、0.5 ms、1 ms に対応）以降のデータに対して行った。それぞれの条件で行った FFT 処理で得られた共鳴線のピーク面積を、検波周波数の関数として示したのが図 4.3.3-5 である。

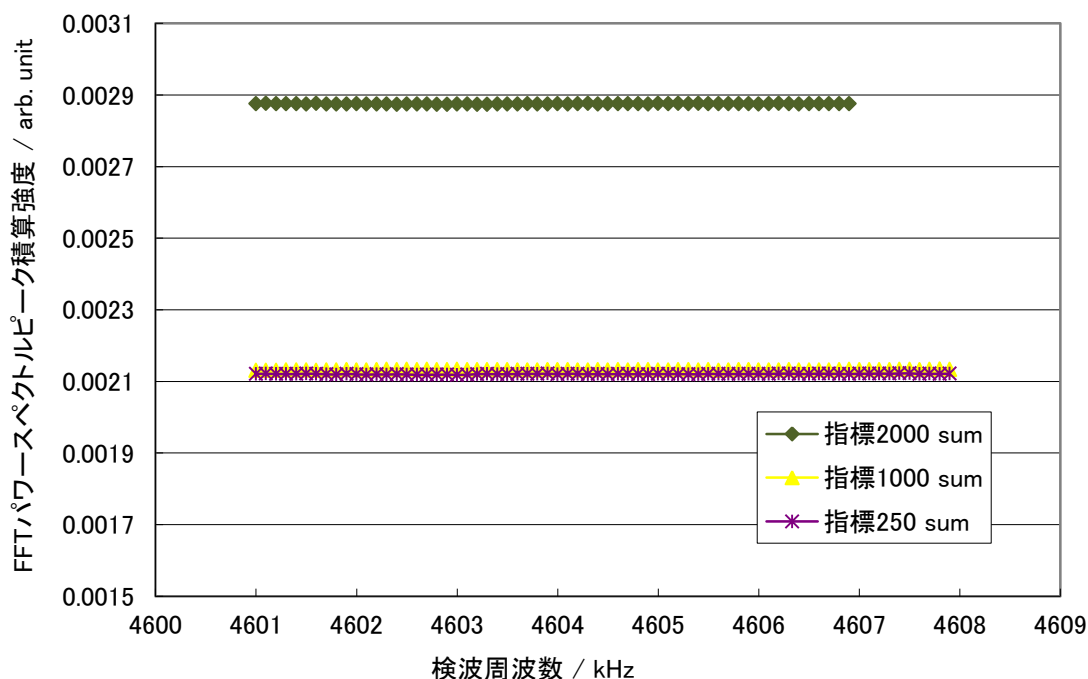


図 4.3.3-5 NQR 信号の FFT スペクトル積分強度の検波周波数依存

検波周波数を変化させても、信号強度（FFT ピーク面積）は常に一定であることが示された。これは、同一の計測データに信号処理を施しているため当然といえば当然の結果であるが、従来方式の NQR 信号計測では NQR 信号強度が検波周波数に依存して変動することがむしろ当然であったので、新たな知見であると言える。

FFT スペクトルの積分強度で評価した NQR 信号強度の検波周波数依存について、(1) の計測結果（図 4.3.3-2）と (2) の計測結果（図 4.3.3-5）を比較し、図 4.3.3-6 に示す。両者とも、FFT スペクトルを得るのに、1000 ポイント（=0.5 ms）以降を対象に FFT 処理を行った。

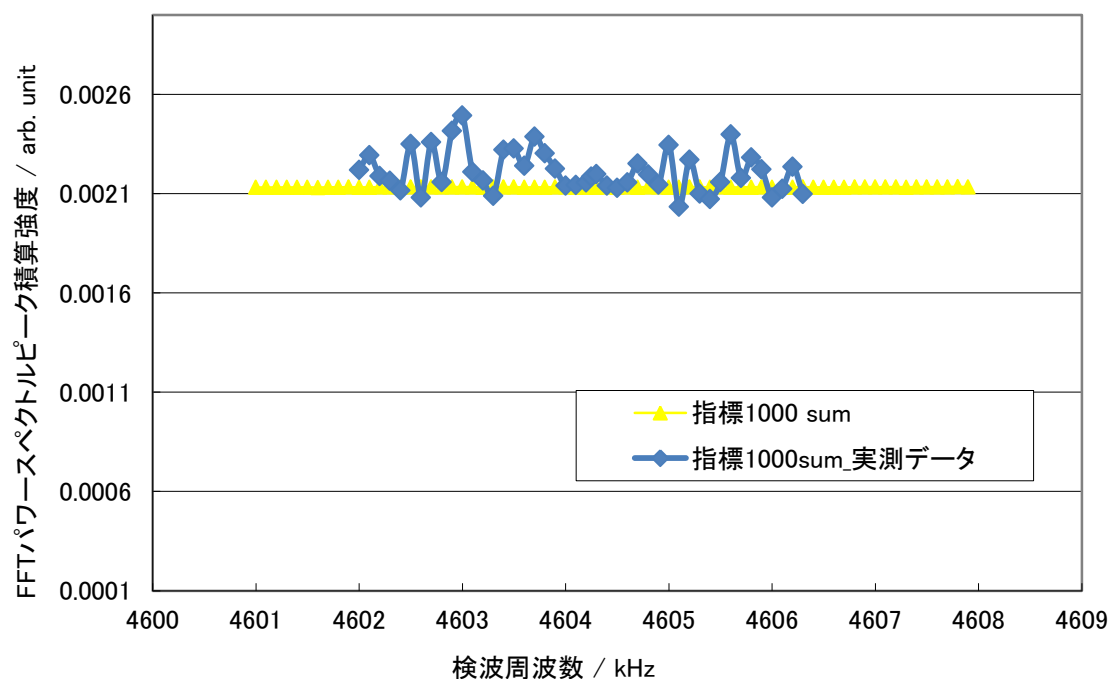


図 4.3.3-6 新方式による FFT スペクトル積分強度の検波周波数依存

(1) においては、計測ごとの電気回路系に起因すると考えられる多少の変動があるものの、いずれの実験においても、新方式による NQR 計測では、信号強度が検波周波数に依存しないことが示された。

以上、新方式による NQR 信号計測における、フーリエ変換スペクトルの積分強度 (FFT ピーク面積) の検波周波数依存について述べた。電気回路の安定性に起因すると考えられる変動が (1) の場合に見られるものの、(1) と (2) は同じ結果となった。これは、数値的には同じ処理を行っているため当然といえば当然の結果である。NQR 信号を直接積算集録したのち、直交位相検波を実行する計測が可能であることを明らかにし、またその場合、検波周波数は、NQR 信号強度に影響を与えないということを示した。

次節 (4.4 節) においては、従来方式において NQR 信号強度が検波周波数に依存して周期的に変動する原因を探り、新方式との違いについて現象論的経験式に基づいて考察する。

#### 4.3.4 SORC 信号強度のパルス繰り返し時間依存性

従来方式で計測した NQR 信号のパルス繰り返し時間依存性について 4.2.4 項で検討したので、新方式の NQR 信号においても同様の検討を行った。ただし、新方式においては位相検波を実施する前の信号を積算集録しているため、SORC 信号強度の式 4.2.1-2 において  $\Delta\omega = 2\pi\Delta f$  の代わりに NQR 角周波数  $\omega_{res} = 2\pi f_{res}$  を用いるべきと考えられる。NQR 周波数を  $f_{res}$  とし  $2\pi f_{res}\tau = n\pi$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) の条件を満たすパルス繰り返し時間  $2\tau = n/f_{res}$  のとき信号強度が弱くなると予想される。試料として用いている DMN の、77 K における NQR 信号では、 $f_{res} = 4604.25$  kHz であるから、パルス繰り返し時間  $2\tau$  を変化させると、その逆数である 217 ns の周期で信号強度が変動すると予想される。

そこで、パルス繰り返し時間  $2\tau$  を細かく 25 ns ずつ変化させて NQR 信号強度を計測した。なお、本研究で開発した NQR 計測装置は 40 Ms/s で同期を行っているため、パルス幅変更の最小単位がこの値であるという装置上の制約があるのでこれ以上細かな測定は不可能である。これまでの計測と同様、DMN 7g を 77 K に冷却したものをを用いて、以下の照射高周波パルス条件を用いて計測した。

- ・パルス繰り返し時間  $2\tau = 2.000 \sim 2.002$  ms (25 ns 刻みで変更)
- ・パルス幅  $t_w = 2$   $\mu$ s
- ・照射電圧  $V_{pp} = 200$  V (50  $\Omega$  負荷)
- ・照射周波数  $F_t = 4604$  kHz
- ・検波データ処理の周波数  $F_r = 4602$  kHz
- ・積算回数  $N = 3000$  回

NQR 信号強度は FFT スペクトルの積分強度で評価した。計測した NQR 信号強度をパルス繰り返し時間  $2\tau$  の関数としてプロットしたグラフを、図 4.3.4-1 に示す。

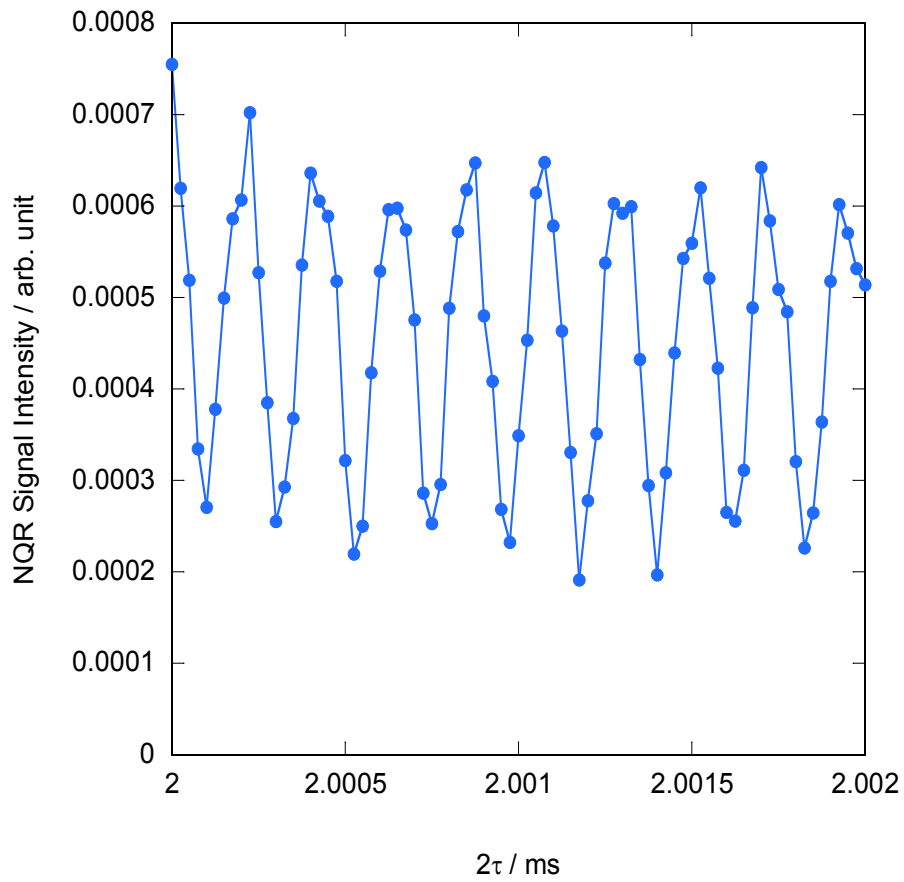


図 4.3.4-1 新方式による FFT スペクトルの積分強度のパルス繰り返し時間依存

NQR 信号強度のパルス繰り返し時間依存性には約 200 ns の周期性が認められた。これは、式 4.2.1-2 が NQR 共鳴周波数の関数となると仮定して予測された周期と一致する。

#### 4.4 位相敏感検波と NQR 信号強度

4.2 節においては、位相敏感検波を用いた従来方式で得られる SORC 信号が検波周波数及びパルス繰り返し時間に依存することを示した。一方、本研究において開発した新方式の NQR 計測においては、4.3 節に詳述したとおり、NQR 信号強度は、パルス繰り返し時間には非常に短い周期で依存するが、検波周波数にはまったく依存しないという結果が得られた。本節では、この理由について現象論的経験式に基づいて考察する。

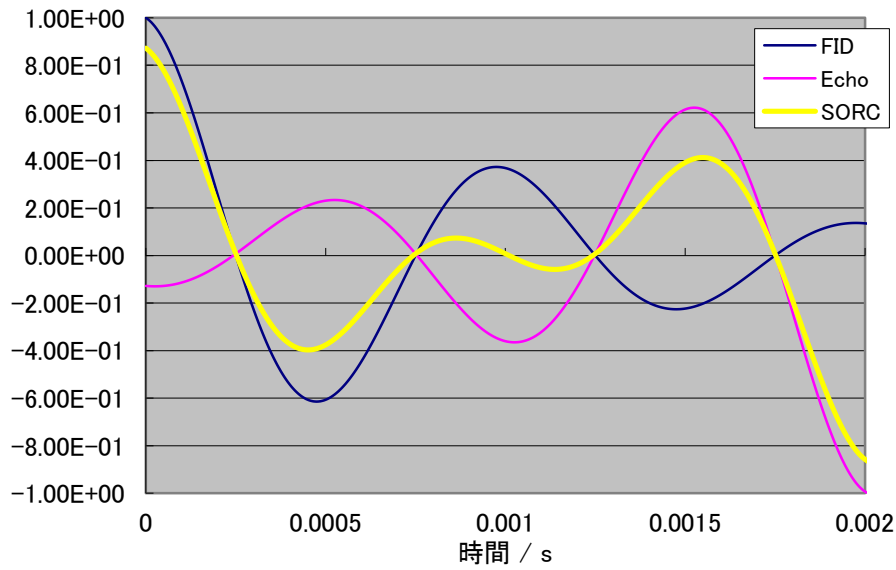
A. J. Blauch らは、位相検波後に観測される SORC 信号が、時間  $t$  の関数として、次式のように表されると仮定した<sup>[52]</sup>。

$$V(t) = K \left[ \exp\left(-\frac{t}{T_2^*}\right) \cos(2\pi\Delta f t + \theta) + \exp\left(-\frac{2\tau - t}{T_2^*}\right) \cos\{2\pi\Delta f(t - 2\tau) + \pi + \theta\} \right] \quad (4.4-1)$$

ここで、 $T_2^*$  は線幅パラメータ、 $\Delta f$  は周波数オフセット、 $\theta$  は初期位相、 $2\tau$  は観測窓の時間幅である。ただし、ここでは  $2\tau \approx 2\tau'$  として扱っている。第一項は FID like な信号成分を、第二項は echo like な信号成分をそれぞれ表わす。式 4.4-1 において、 $2\tau = 2 \text{ ms}$ 、 $T_2^* = 1 \text{ ms}$ 、 $\Delta f = 1 \text{ kHz}$  とした計算結果を、図 4.4-1 に示す。(a) が初期位相  $\theta = 0$ 、(b) が  $\theta = \pi/2$  の場合である。



(a)  $\theta = 0$



(b)  $\theta = \pi/2$

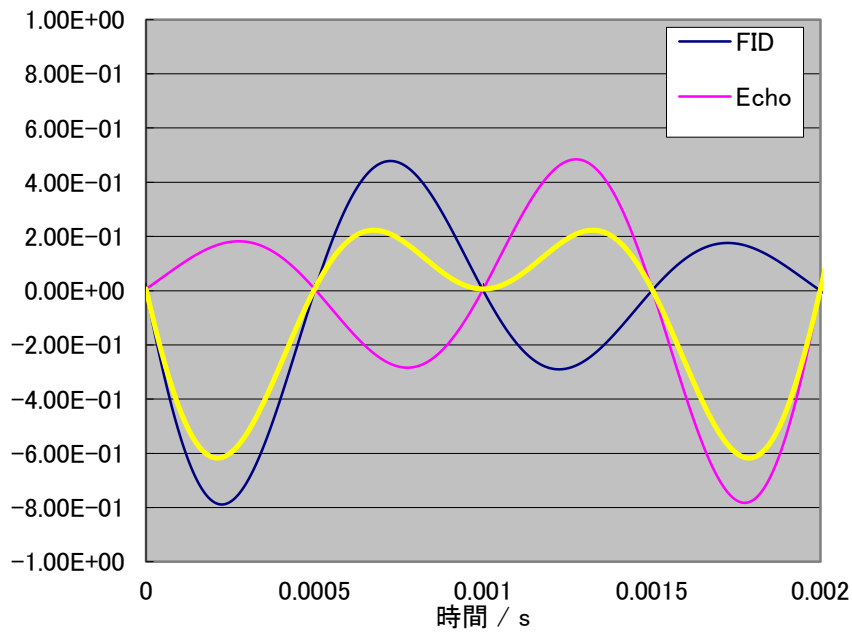


図 4.4-1 位相敏感検波後の SORC 信号モデル式

NQR 信号の初期位相に依存して、観測窓中央に対して点対称 ( $\theta = 0$  の場合) や線対称 ( $\theta = \pi/2$  の場合) となることが確認される。従来方式において、位相敏感検波して集録した NQR 信号の形状が、実際にこのような形状を示すことが観測された。また式 4.4-1 より、 $2\tau|\Delta f| = n$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) のとき打ち消し合うように干渉することが導かれる。この経験式によって、位相敏感検波による信号振幅の検波周波数依

存性が説明できる。

ここで、従来方式である位相敏感検波における信号検出の原理を振り返ってみよう(図 4.4-2 参照)。この方式では、連続的に発生させた高周波をパルス発生器からの DC パルスによって振幅変調することによって高周波パルスが作られる。この場合、照射パルス系列の各パルスにおける高周波の初期位相は、一般にそれぞれ異なり、隣り合うパルスごとに初期位相に一定の位相差が存在する。また、このような高周波パルスによって励起される NQR 信号の初期位相も実験室系では観測窓ごとに異なるものとなると考えられる。このため観測窓の NQR 信号をそのまま積算したのでは信号が消失してしまう。そこで、高周波パルスと一定の位相差を有する高周波を参照信号として位相敏感検波が行われる。その結果、検波後の各観測窓には全く同一の信号が得られ積算することが可能になる。この信号は検波周波数と NQR 共鳴周波数との差周波数  $\Delta f$  で振動する。これに対する経験式が式 4.4-1 である。この式が実験結果をよく説明することから FID-like な信号と Echo-like な信号との位相が  $\pi$  だけ異なっていることが予想される。

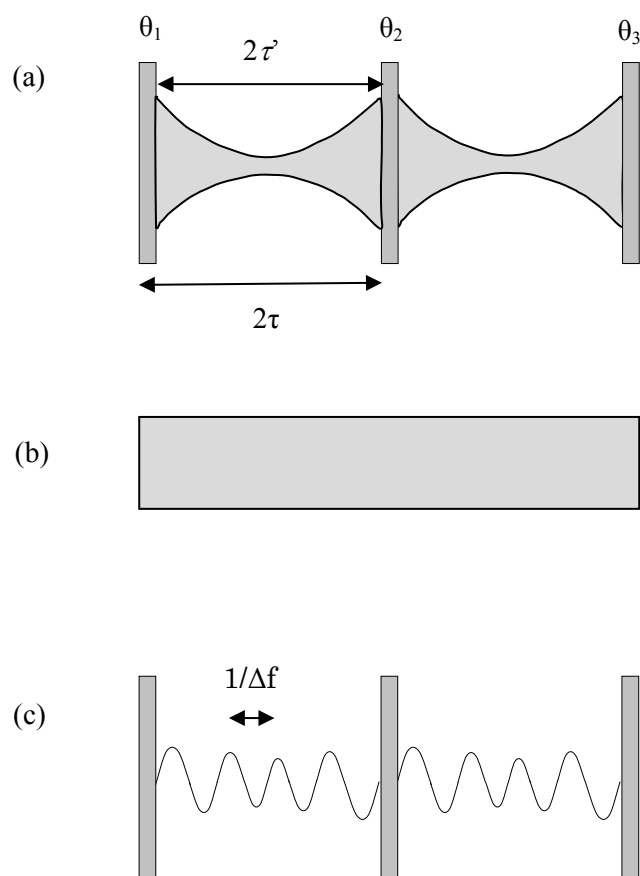


図 4.4-2 位相敏感検波による信号検出 (a) 高周波パルス。一般に初期位相は異なる値  $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$  をもつ。信号は NQR 共鳴周波数  $\nu_Q$  で振動する。(b) 周波数  $f = \nu_Q + \Delta f$  をもつ検波高周波。(c) 検波信号は周波数  $\Delta f$  で振動する。

4.2.4 項において詳述した NQR 信号強度のパルス繰り返し時間依存性を、式 4.4-1 を用いて再現することを試みた。 $\Delta f = -2.05 \text{ kHz}$  として、パルス繰り返し時間  $2\tau$  を変化させていった場合、図 4.4-3 に示すように、 $2\tau = 1.46 \text{ ms}$  及び  $2\tau = 1.95 \text{ ms}$  のときに観測窓中央の信号振幅が、干渉による打ち消し合いから、最小になることが確認された。

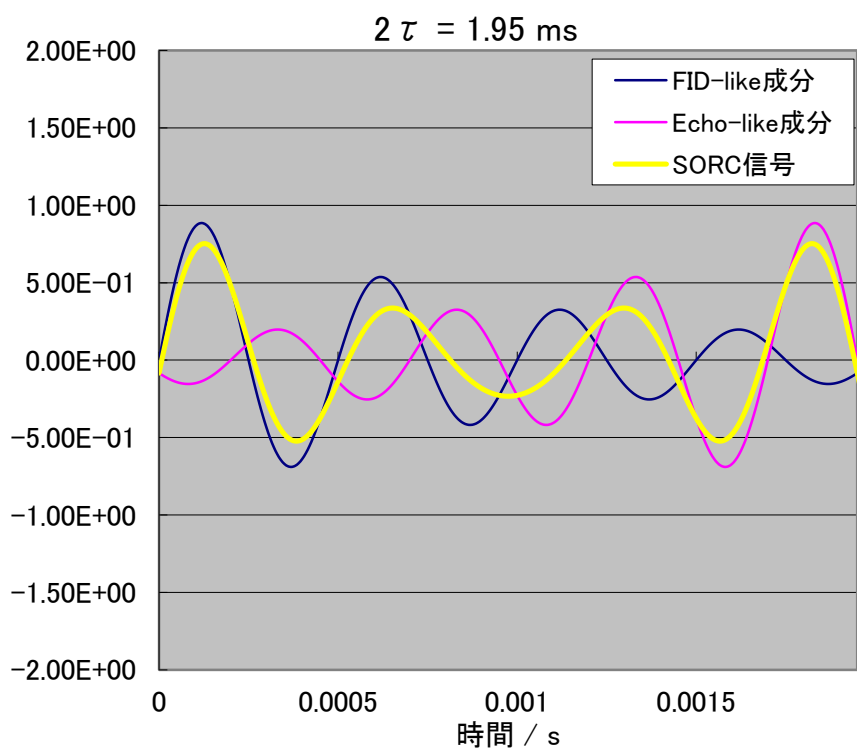
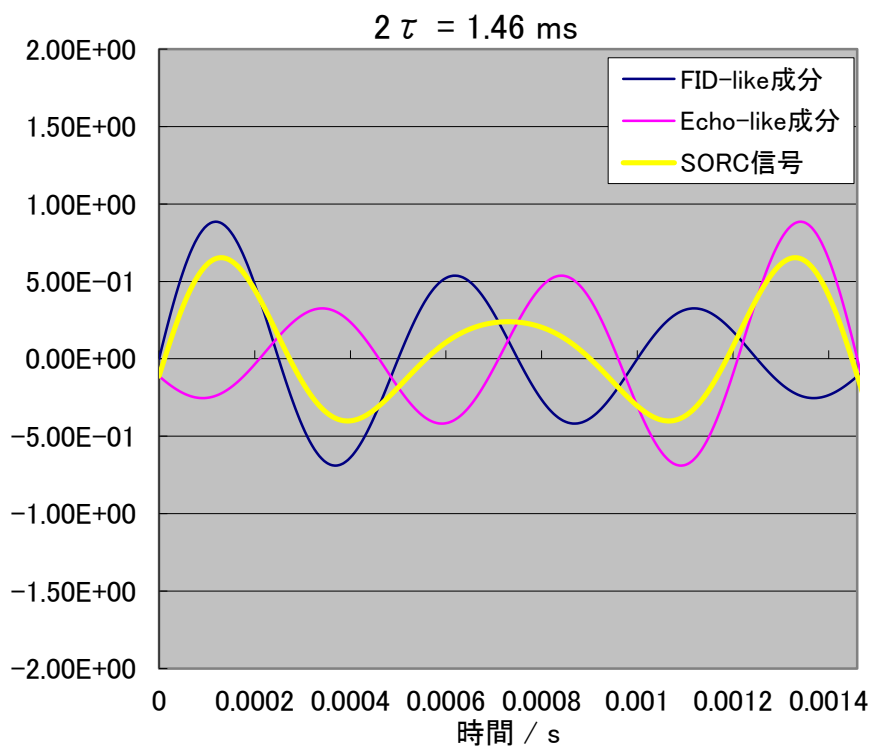


図 4.4-3 FID-like 成分と Echo-like 成分の位相差による信号の弱め合い

さて、本研究で開発した新方式ではどのようなになるであろうか(図 4.4-4 参照)。用いられる高周波パルスは、毎回同じ初期位相 $\theta$ をもち、全く同一のパルスである。従って十分時間が経過した定常状態では、SORC パルス系列の観測窓に誘起される NQR 信号は、各観測窓において全く同一となると考えられる。従って、このまま積算を行っても信号が消失することはない。また、AD 変換した NQR 信号を検波した場合、信号振幅は検波周波数に依存しなかった。このことから本研究で用いた高周波パルス照射の方式では、観測窓に出現する NQR 信号は、共鳴周波数 $\nu_Q$ で振動する信号であり、その振幅が高周波パルスから離れるとき減衰し、近づくとき増大するように変調を受けたものと予想される。高周波パルスから離れるにつれて減衰する FID-like な信号と、近づくにつれて増大する Echo-like な信号との位相が $\pi$ だけ異なっていると仮定すると、式 4.4-1 で $\Delta f$ を NQR 周波数 $\nu_Q$ に置き換えて得られる、以下の式 4.4-2 で信号電圧の時間変化が記述できると予想される。

$$V(t) = K \left[ \exp\left(-\frac{t}{T_2^*}\right) \cos(2\pi \nu_Q t + \theta) + \exp\left(-\frac{2\tau - t}{T_2^*}\right) \cos\{2\pi \nu_Q (t - 2\tau) + \pi + \theta\} \right] \quad (4.4-2)$$

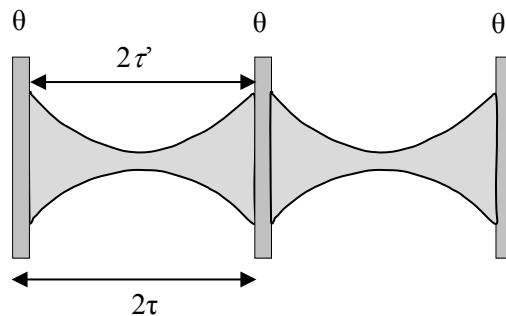


図 4.4-4 新方式での NQR 信号。高周波パルスは全て同じ初期位相 $\theta$ をもつ。信号は NQR 共鳴周波数 $\nu_Q$ で振動する。

式 4.4-2 を仮定すると  $2\tau\nu_Q = n$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) のとき干渉によって信号電圧が小さくなることが導かれる。従って、新方式でもパルス繰り返し時間  $2\tau$  が  $2\tau = n/\nu_Q$  を

満たすとき信号強度の減少が観測されることになる。実際、 $\nu_Q = 4604.25$  kHz の NQR 信号に対して、パルス繰り返し時間  $2\tau$  を変化させるとき、その逆数である 217 ns の周期で信号強度が変動することが確認された (図 4.3.4-1 参照)。

#### 4.5 高周波パルスの位相と NQR 信号の位相

高周波パルス後に誘起される NQR 信号の位相は、照射高周波パルスの位相に依存することが予想されるが、このことを今回開発した NQR 計測装置を用いて検証した。図 4.5-1 に、照射高周波パルスの初期位相を  $0^\circ$  とした場合と、 $180^\circ$  とした場合の NQR 信号の検波後データを示す。照射高周波パルスの初期位相を  $180^\circ$  変化させると、NQR 信号の初期位相も  $180^\circ$  変化しているのが認められる。

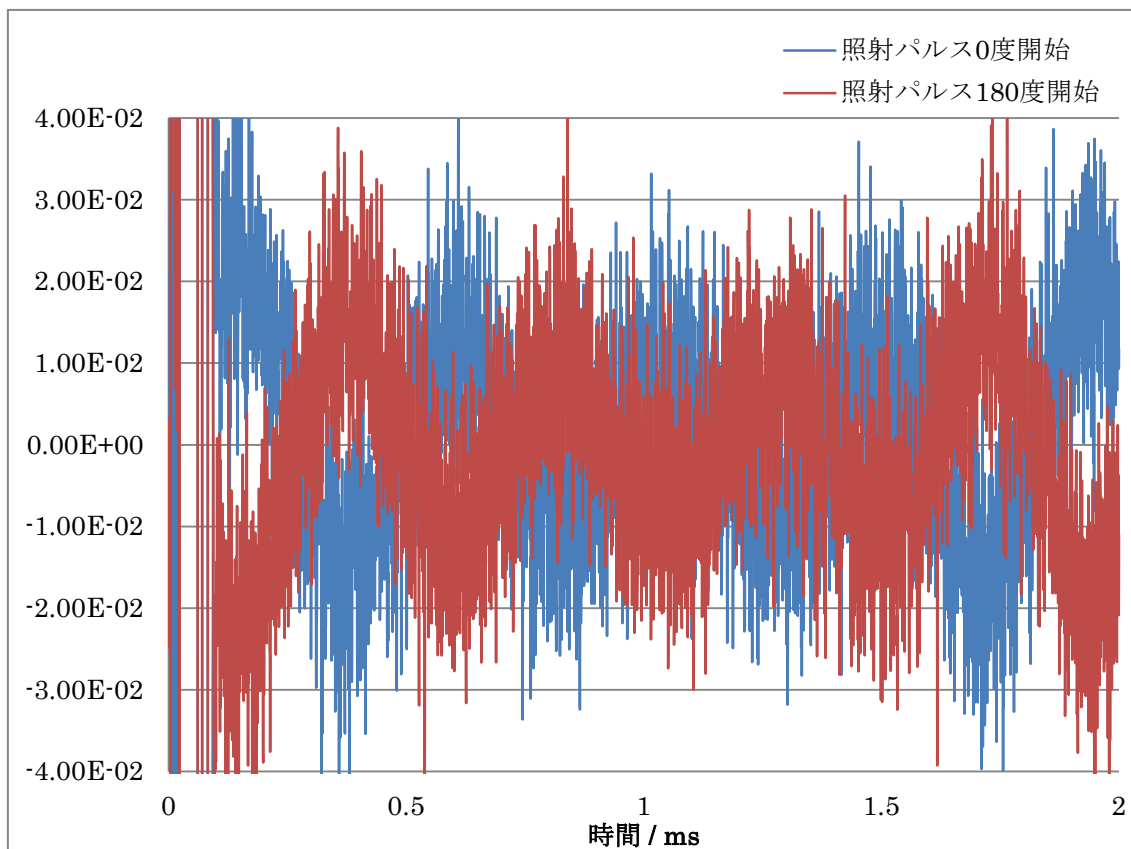


図 4.5-1 照射高周波パルスの初期位相と NQR 信号位相の関係

このように信号の位相が照射高周波パルスの位相に依存するので、NQR 信号を直接積算集録する場合には、全く同一の初期位相をもつ照射高周波パルスを用いる必要がある。積算を可能にするもうひとつの方法は、位相連続的な一連の高周波パルスを用いて、パルス後に誘起される信号を、同様に位相連続的な連続高周波を用いて位相検波することである。通常は後者の方法がとられているわけであるが、その場合、信号は共鳴周波数と検波に用いる高周波の周波数との差の周波数で振動することになり、SORC のようなマルチパルス系列においてパルスとパルスの間に誘起される信号の場合、観測窓の時間幅と電圧振動の周波数との兼ね合いで、FID-like な信号成分と

echo-like な信号成分との干渉のため、信号強度が著しく小さくなることがある。このことが、爆薬などの物質検知に応用する際に問題となっていたわけであるが、同一の初期位相をもった全く同一な高周波パルスを用いる方式を採用することによって、ある程度解決されることが本研究により示された。

#### 4.6 まとめ

これまで、SORC 信号強度は、照射周波数およびパルス繰り返し時間に依存するとされ、爆薬検知の際の問題点と考えられていた。信号強度が変化する原因を明らかにするため、従来方式および本研究で作製した方式による SORC 信号計測の比較を行った。検討の結果、NQR 信号強度の変化は、位相敏感検波後の SORC 信号における 2 成分、即ち FID-like な信号と Echo-like な信号の、位相ずれによる干渉が原因であることを明らかにした。また、位相敏感検波を行う前に、直接信号を積算集録する方式を用いれば、NQR 信号強度が照射及び検波周波数に依存しないことを、本研究で製作した NQR 装置を用いて明らかにした。これらの結果は、従来方式においては極端に小さくなる可能性のあった NQR 信号を、安定した強度のままで計測できることを示唆しており、爆薬検知の観点からは極めて重要な知見である。



## 5章 NQR を用いた爆薬検査技術の開発

### 5.1 NQR を用いた爆薬検知装置とその性能評価方法

4章で得た知見に基づき、保安検査用に開発したNQR装置の外観を、図5.1-1に示す。コントロール部および検出用に製作したコイルに分けて示した通り、検出コイルは用途によって交換する仕様とした。コントロール部の構成は、図4.3.1-2のブロック図に示した通りである。

#### ■ 装置本体

コントロール部＋表示部＋増幅部

#### ■ 検出部コイル

(対象物に応じて変更可)

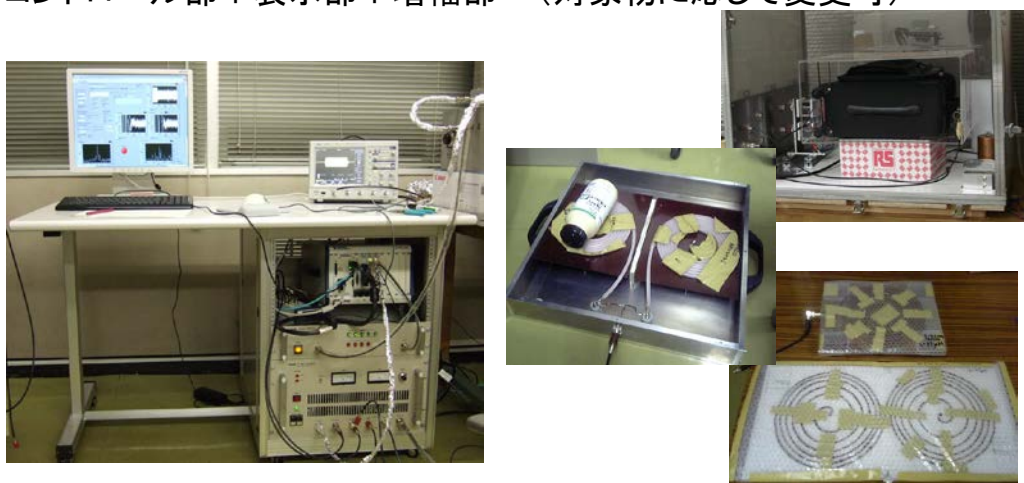


図 5.1-1 NQR 装置外観

本研究で製作したNQR装置は、主に照射用高周波パルス生成及び信号集録・処理を行うコントロール部および送受信コイルによる検出部のから成り、検出コイルについては対象物の形状や使用状況に合わせて検討を行った。本研究では主に、靴底爆薬検査用平面コイル(5.2節)及び手荷物検査用大型コイル(5.3節)等を製作し、性能評価試験を行った。

本研究の初期段階に於いては、従来のNQRの計測方法にならい、連続高周波発信源を用い double balanced mixer (DBM) を用いて位相敏感検波を行う従来方式により、NQR信号計測による物質同定を行った。その後、4.3節に詳述した新方式のNQR装置を設計・開発し、爆薬検知への適用性について研究を行った。

新方式によるNQR装置の操作画面を図5.1-2に示す。

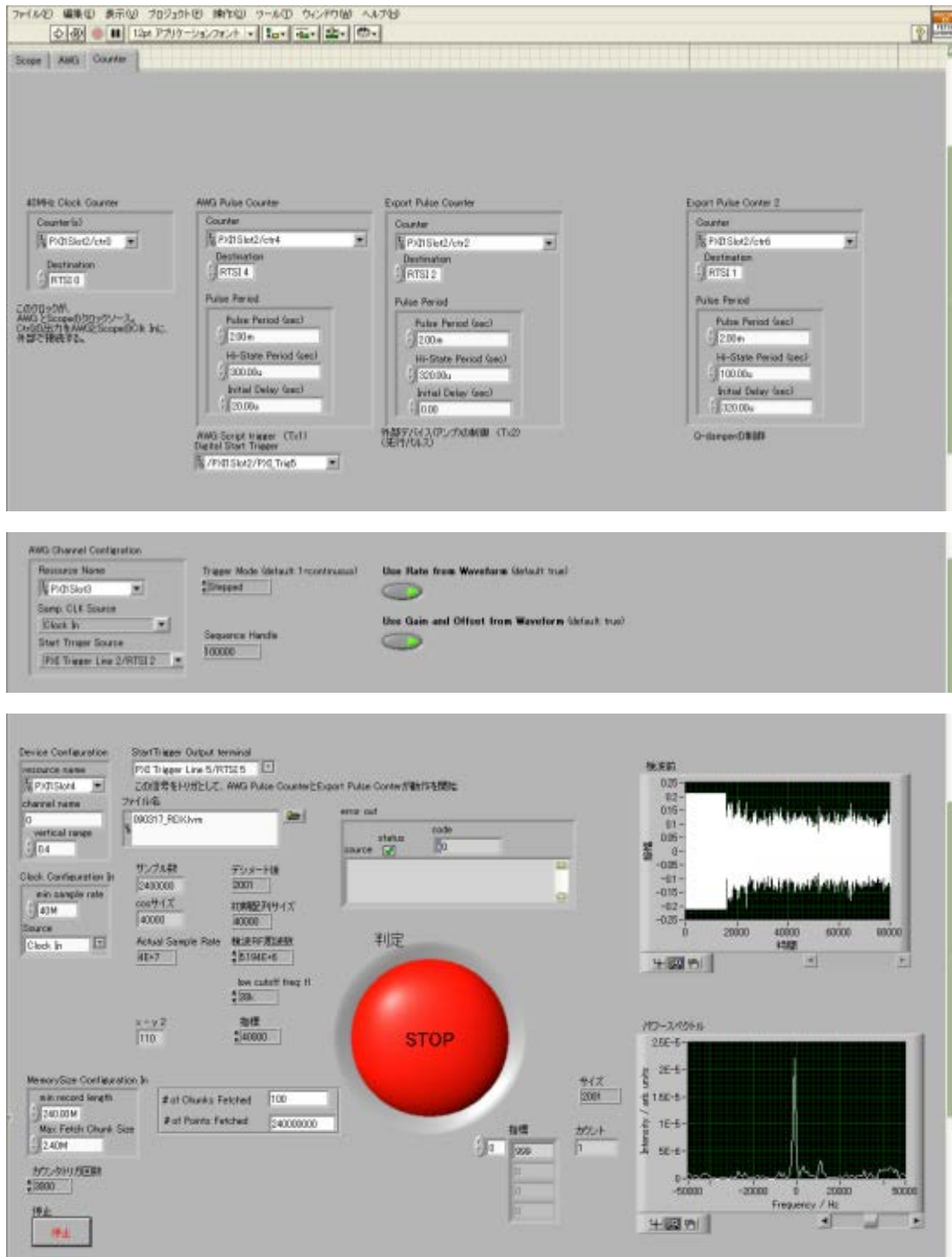
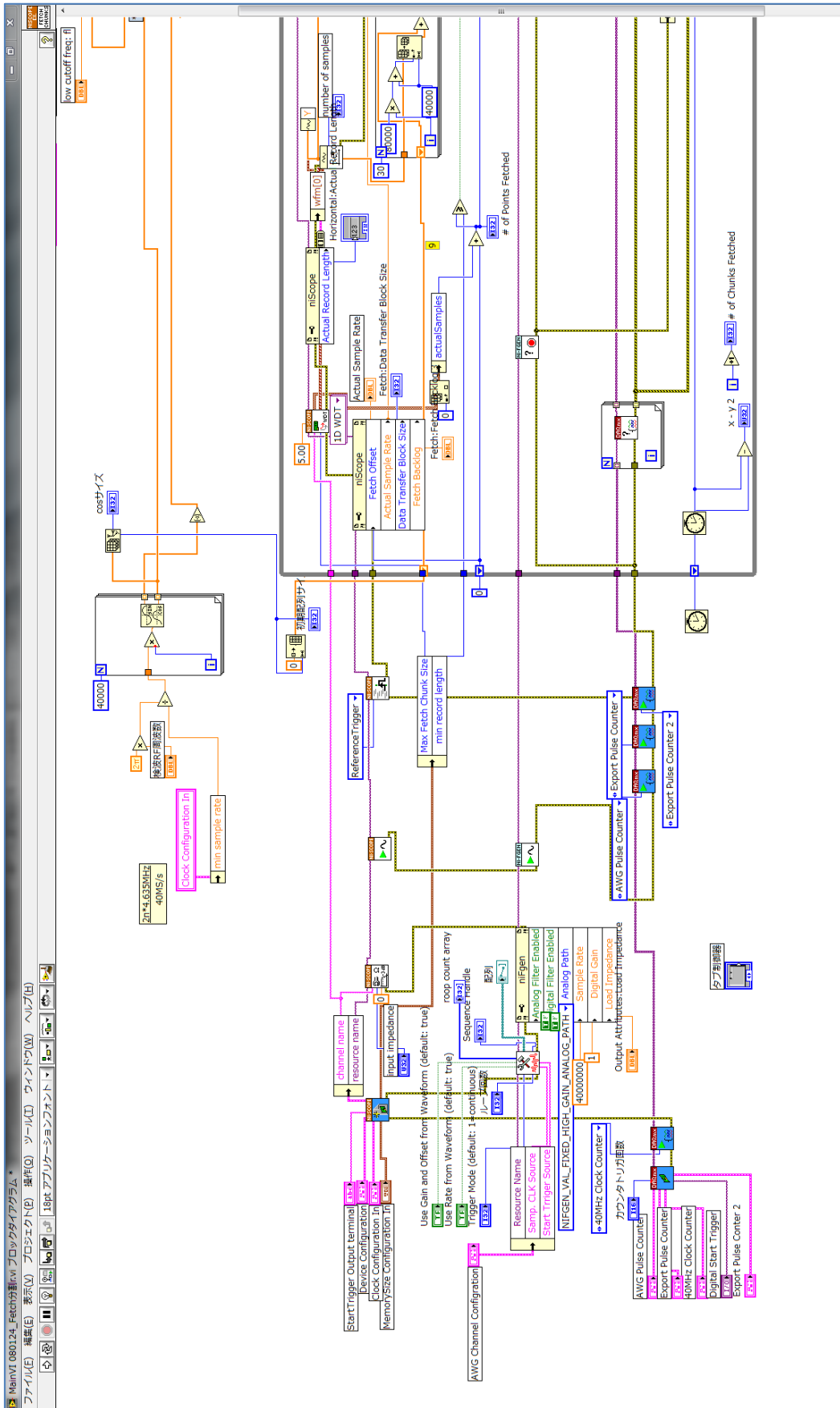


図 5.1-2 PC 操作および判定画面（上段：パルス条件決定画面、中段：高周波種類決定画面、下段：計測および判定画面）

図 5.1-2 上段図中の左上に表示されたタブ (Scope (図下段) / AWG (中段) / Counter (上段)) により、それぞれの設定画面を切り替えて、各 PXI モジュール計測器を制御

し、照射条件を設定する仕様とした。図 5.1-2 の上段は、カウンター (NI, PXI-6602) 制御画面で、照射パルス幅  $t_w$  と繰り返し時間  $2\tau$ 、送信アンプ (Thamway, 500 W) の制御パルスを設定する。図 5.1-2 の中段は、任意波形発生器 (NI, PXI-5421) から出力するファイルデータを選択する画面でありここで検出したい爆薬の NQR 共鳴周波数付近の波形データを選択する。図 5.1-2 の下段は、高速デジタイザ (NI, PXI-5122) の制御画面であり、信号処理等のパラメータもここで設定する。デジタイザで取得された信号は、PXI バックプレーン経由で PC メモリ (NI, PXI-8196) に転送され、積算、直交検波、間引きによるデータ削減等のデータ処理が実行後に、照射パルスの影響を受けない範囲を対象に FFT 処理が実行される。FFT 処理後の NQR 信号強度が設定したしきい値を超えると操作画面中央に配置されたブルーム表示器が緑色から赤色に変わり、物質の存在を視覚的に示す工夫がされている。この計測制御プログラムは、National Instruments 社 LabVIEW8.5 により作成された。

NQR 装置の計測制御プログラムのブロック図を、図 5.1-3 に示す。



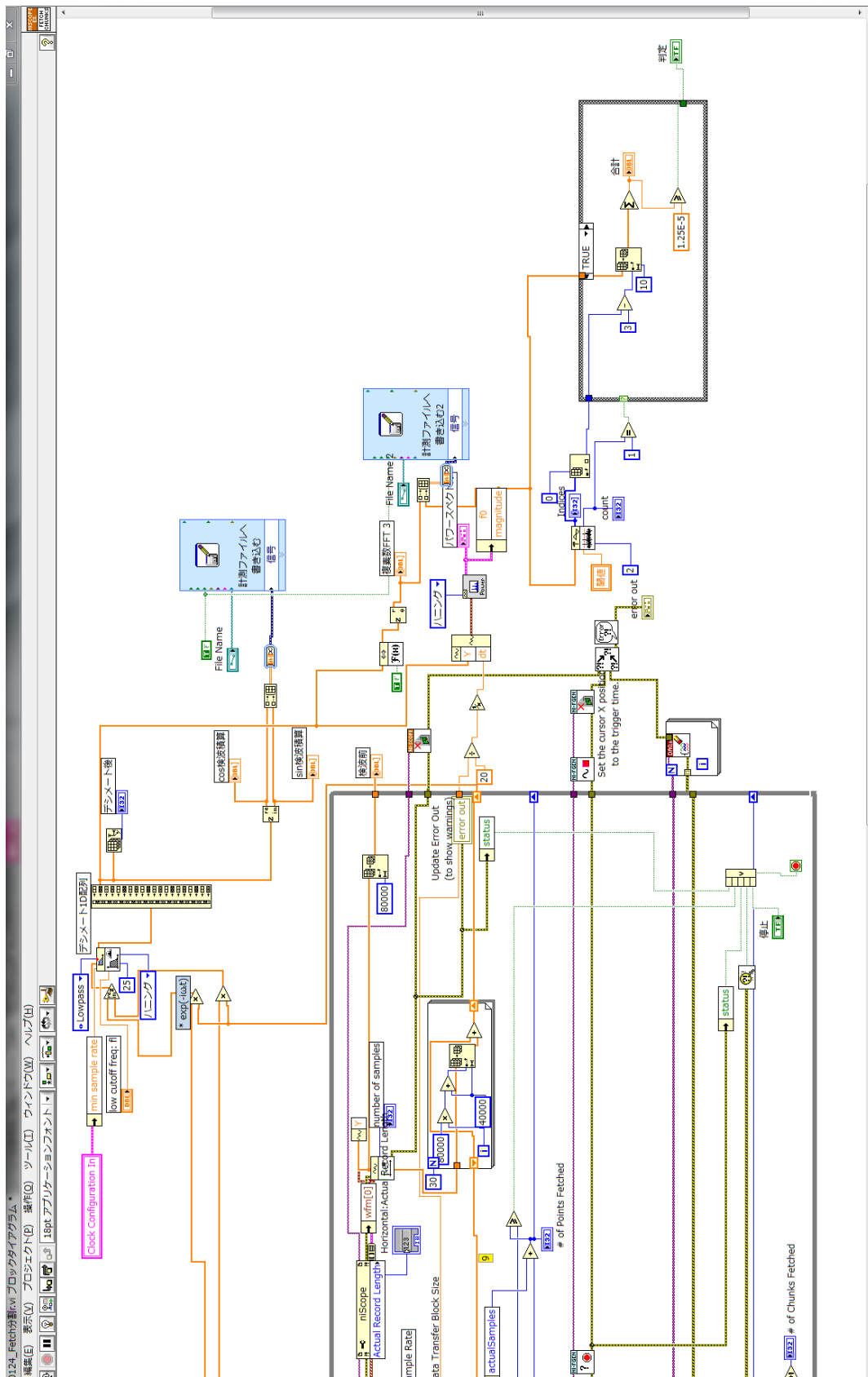


図 5.1-3 計測制御プログラム (ブロックダイアグラム)

図 5.1-3 のブロックダイアグラムにおいて、プログラム実行の流れは基本的に左から右へ配線された線によって表されている。プログラムを実行させると、計測前に、カウンター (PXI-6602, NI)、任意波形発生器 (PXI-5421, NI)、高速デジタイザ (PXI-5122, NI) の初期化が行われ、照射条件等が設定した値に変更される。任意波形発生は、指定された波形データファイルを読み込み DA 変換するが、複数種類のファイルを指定し順に波形を発生させることも可能である。PXI-5421 と PXI-5122 は PXI-6602 で生成された 40 MHz クロックで同期されており、スタートも共通のトリガパルスを使用している。コイルにより受信された NQR 信号は、受信アンプにて増幅後、PXI5122 にて AD 変換され、オンボードメモリに記録される。データは逐次的に PC メモリに転送され、積算、直交検波、LPF 等の信号処理とデシメート処理が行われる。その後、FFT 処理が実行され、そのスペクトルから物質の同定がなされる。爆薬検知への応用を目的として、FFT スペクトルのピーク積算強度が設定したしきい値を超えた場合、自動判定を行うような仕様とした。なお、計測されたデータは、各データ処理の段階のものが、ファイルに保存される。

NQR 計測の物質検知への適用性検証及び爆薬検知実証試験に用いた物質一覧を、表 5.1-1 に示す。4 章においては、NQR 信号強度のパルス条件依存性を精確に評価するために、一定温度 (液体窒素温度 77 K) に冷やした少量試料を使用した。本章においては、実際の使用環境を考慮して室温での実験を行った。各物質の室温付近での NQR 周波数も、表 5.1-1 に示す。

表 5.1-1 NQR 計測による物質検知に用いた試料

名称	化学式	周波数	重量	備考 (温度)
ヘキサメチレンテトラミン hexamethylenetetramine (HMT)	$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$	3306.2 kHz	414 g	RDX 爆薬の原料 299.6 K
亜硝酸ナトリウム sodium nitrite,	$\text{NaNO}_2$	$\nu_+ = 4640 \text{ kHz}$ $\nu_- = 3603.7 \text{ kHz}$	500 g	295 K
不爆化 RDX 爆薬 hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine	$\text{C}_3\text{N}_3(\text{NO}_2)_3$	$\nu_+ = 5240, 5192,$ 5047 kHz $\nu_- = 3458, 3410,$ 3359 kHz	300 g 500 g	298 K

このうち、HMT および  $\text{NaNO}_2$  は圧電性のノイズの発生を防ぐため、流動パラフィンに浸している。

## 5.2 平面コイルを用いた遠隔検知の検証<sup>[53]</sup>

NQR 計測による爆薬検知の靴底検査への適用を想定して、後述する 2 種類の平面型コイルを製作し、その検出限界距離等について検討した。なお、平面コイルに対する種々の特性評価実験は、5.1 節で述べた新方式の NQR 装置の開発前に行われたため、以降に述べる結果は、一部を除いて、連続高周波発生と位相敏感検波を用いた従来方式による計測結果である。

### 5.2.1 非線形螺旋コイル

爆薬の非接触検知を想定した場合、遠距離までコイルからの発生磁場が一定であることが望ましい。そのため、磁場強度が遠方まで均一である非線形の間隔を持つ螺旋コイルを製作した。その概略図と試作したコイルの写真を図 5.2.1-1 に示す。

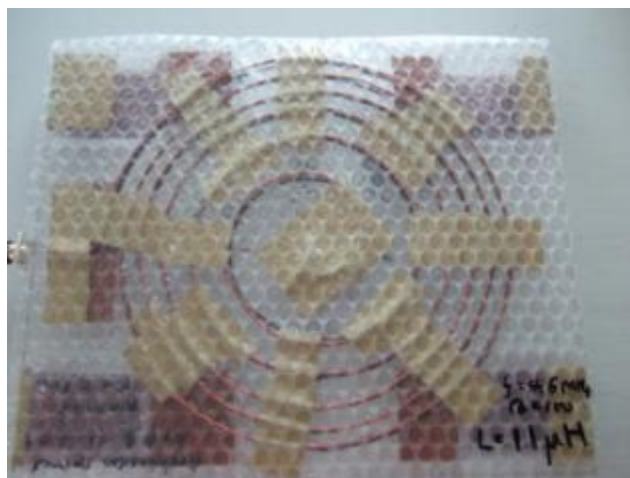
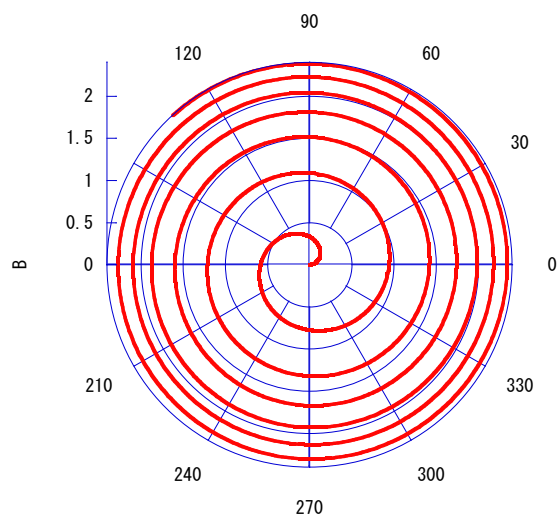


図 5.2.1-1 非線形螺旋コイル (Nonlinear spiral coil) の概略図と製作したコイル

本コイルの螺旋は、次式に従うものである。

$$\alpha = \rho \cdot \ln(1 + k\theta)$$

ここで、 $\alpha$ は螺旋経路、 $\theta$ は位置 $\alpha$ における角度、 $\rho$ および $k$ は定数であり、 $k$ については0.25が提唱されている。コイルのインダクタンス $L$ は11  $\mu\text{H}$ 、 $Q$ 値は4.6 MHzにおいて100であった。本非線形螺旋コイルを用いて、NQR信号強度のコイル表面からの距離依存性および検出限界距離について検証を行った。研究の初期段階に上記平面型螺旋コイルと従来方式のNQR装置を用いて取得された、 $\text{NaNO}_2$  500 gのNQR信号 $v_r$ を、図5.2.1-2に示す。

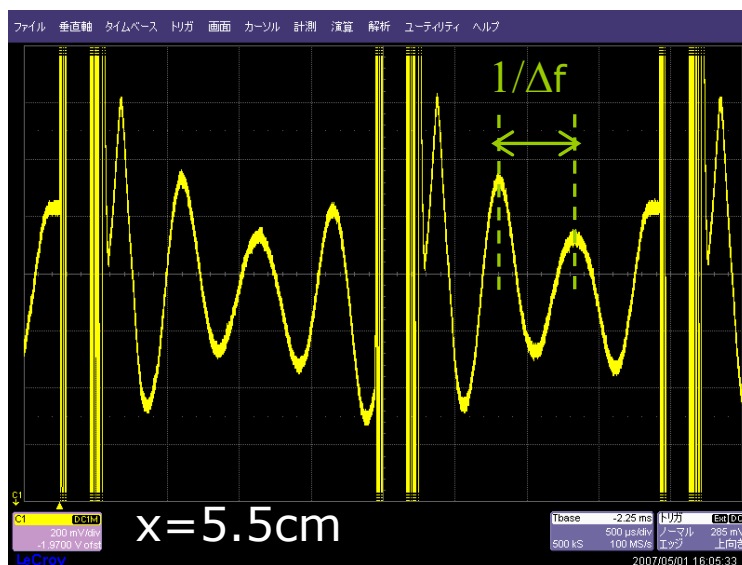


図 5.2.1-2  $x=5.5\text{cm}$ において取得した $\text{NaNO}_2$  500 gのNQR信号 $v_r$   
照射高周波パルス作成に用いた高周波を用いて、NQR信号を位相敏感検波しているため、検波周波数とNQR信号周波数の差 $\Delta f$ が信号電圧の周期の逆数として計測されている。

これは、非線形螺旋コイルおよび試料を電磁シールド内に設置し、試料と平面コイル表面との距離を5.5cmとしたときの信号である。照射高周波パルス作成に用いた高周波を用いて、NQR信号を位相敏感検波しているため、検波周波数とNQR信号周波数の差 $\Delta f$ が信号電圧の周期の逆数として計測されている。パルスの繰り返し時間は約2msであり積算回数は $N=40000$ 回であるため実質的に必要な時間は80s程度であるが、積算器のAD変換を外部入力TTLパルスで行っており数え落としが生じたため、計測にはそれ以上の時間を要した。

このような計測をコイルと試料間の距離を2cmずつ変更して行い、電磁シールド内におけるNQR信号強度の距離依存性を測定した結果を、図5.2.1-3に示す。左は、測定体系の概略図である。



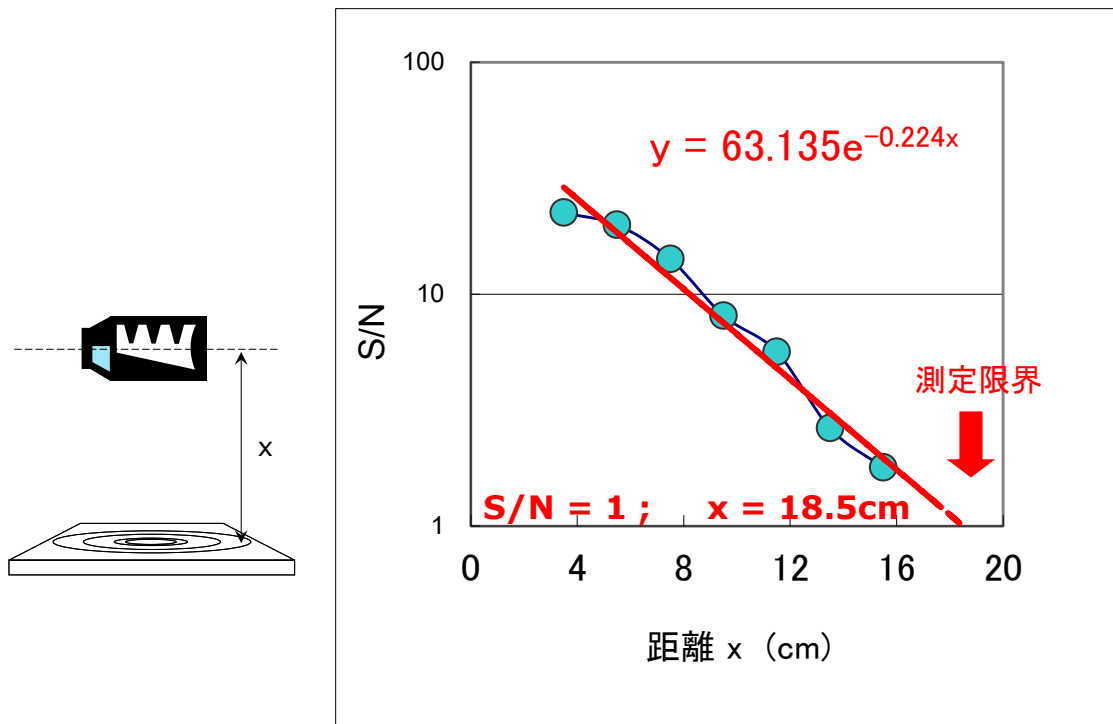


図 5.2.1-3  $\text{NaNO}_2$  500g を用いた NQR 信号距離依存性測定結果

図 5.2.1-3 に示す通り、NQR 信号強度は距離に対して指数関数的に減少するという結果が得られた。検出限界距離を NQR 信号の S/N 比が 1 になる距離と定義すると、上記測定結果から得られた近似式による外挿から、検出限界距離が 18.5 cm であるという結果が得られた。

次に、同じ検出コイルを用いて、新方式 NQR 装置により  $\text{NaNO}_2$  500 g および RDX 300 g の NQR 信号を計測した結果を、図 5.2.1-4 に示す。

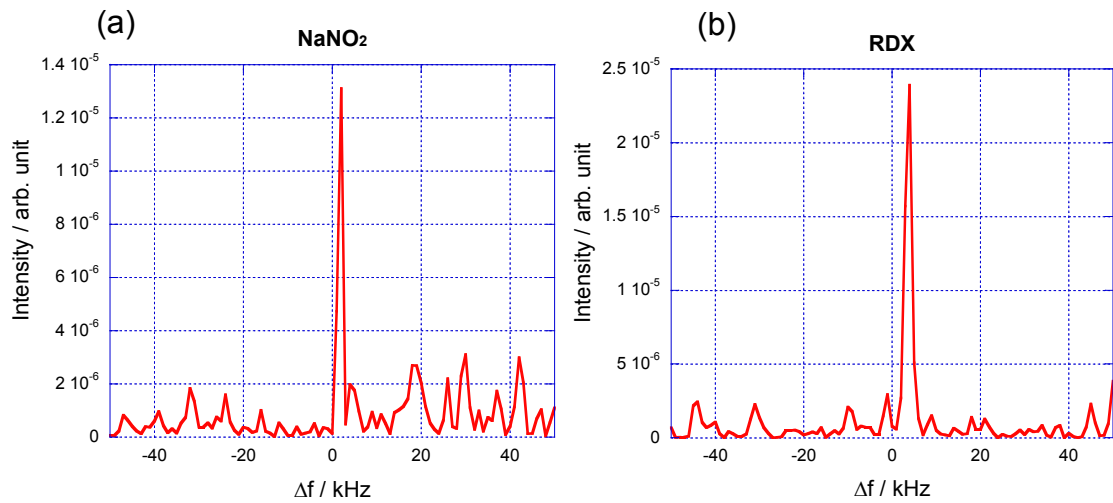


図 5.2.1-4 新方式 NQR 装置と非線形螺旋コイルを用いた試料からの NQR 信号測定、  
 (a)  $x=15.5$  cm で測定した  $\text{NaNO}_2$  500 g の NQR 信号  
 (b)  $x=8.5$  cm で測定した RDX 300 g の NQR 信号

測定に用いた高周波パルス系列の条件は、 $50 \Omega$  負荷に対する高周波パルス電圧  $V_{pp} = 200$  V、パルス幅  $t_w = 250 \mu\text{s}$ 、パルス繰返し時間  $2\tau = 2$  ms、積算回数  $N = 3000$  回であるが、(a)は  $\text{NaNO}_2$  の室温での NQR 周波数  $\nu_+ = 4640$  kHz を計測したものであり、照射周波数  $F_i = 4643$  kHz、データ集録後の検波周波数  $F_r = 4640$  kHz を用いた。(b)の計測は、RDX 爆薬の NQR  $\nu_+$  周波数の一つである  $\nu_+ = 5192$  kHz を計測したものであり、照射周波数  $F_i = 5194$  kHz、データ集録後の検波周波数  $F_r = 5190$  kHz を用いた結果である。

本研究で開発した新方式の NQR 装置においては、3000 回の積算で 18 cm の距離にある対象物 ( $\text{NaNO}_2$ ) を、電磁シールド内で検出することに成功した。これは、データ集録および転送の方法の改良や FFT 処理によるデータ処理の改善が寄与していると言える。また、新方式の NQR 装置を用いた場合、計測時間は 10 秒程度に短縮された。

## 5.2.2 グラジオメータ型コイル

電磁シールド外で対象物の NQR 信号計測を行うことを目的として、グラジオメータ型コイルを製作しその検証を行った。グラジオメータとは、一般に、2つの同型検出器を同じ入力に対して逆出力となるよう接続することにより、一様ノイズをキャンセルするよう設計された検出器のことである。コイル型の検出器の場合は、一様高周波磁場に対し逆向きの起電力が生じるように接続することで実現される。

まず、5.2.1 節で報告した非線形螺旋コイル 2 つを逆向きに接続したものを、グラジオメータ型コイルとして製作した。コイル外観を 5.2.2-1 に示す。

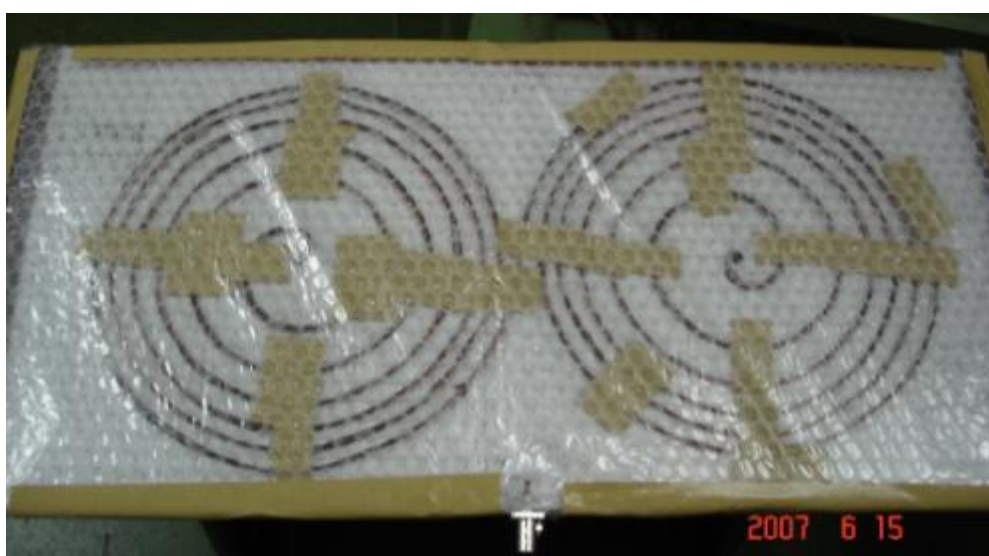


図 5.2.2-1 グラジオメータ型コイル（非線形螺旋コイル）の外観図

4.6 MHz で測定したインダクタンスは  $L = 27 \mu\text{H}$  であった。線材としては、直径  $\phi 1.4 \text{ mm}$  の銅線を使用した。各コイルのサイズは 5.2.1 項で示した単独非線形螺旋コイルと同じ直径約 24 cm とした。最初は 2 つのコイルを直列接続としたため、インダクタンスが大きくなり、Jeffrey-Armstrong ブリッジ回路によるインピーダンス調整が不可能であったが、インダクタンスを下げるため並列接続とし、 $L$  を  $6 \sim 7 \mu\text{H}$  とした。

検出コイルを逆巻きの対とすることによって、同型の非線形螺旋コイルを単独で用いた場合と比べてノイズが約 60% に軽減されることを確認し、シールド外での S/N 比低下の程度も軽減された。

以上の結果から、グラジオメータ型コイルは、並列接続して  $L = 11 \mu\text{H}$  以下となるよう、それぞれのコイルのインダクタンスを  $22 \mu\text{H}$  以下とするのが適当であることが確認された。これらの経験を活かして、図 5.2.2-2 に示すグラジオメータ型コイルを製作した。



図 5.2.2-2 グラジオメータ型コイルの外観図

線材としては、外皮シールドを剥いた同軸ケーブル（RG-213）を用いた。各平面コイルは発生する高周波磁場強度を高めるために巻き数をなるべく多くして、コイル全体のインダクタンスを下げるために、並列接続とした。これは、インピーダンスマッチングに用いている J-A ブリッジ回路の可変コンデンサには寄生容量があり、共振条件を保つためにはコイルのインダクタンスをある程度低くすることが必要であったためである。それぞれ 7 回巻とした平面コイルの直径は 18 cm であった。また、グラジオメータ型コイル全体のインダクタンス  $L$  は  $4 \mu\text{H}$ 、 $Q$  値は 4.64 MHz において 120 であった。

このグラジオメータ型コイル表面における NQR 信号強度の 2 次元分布を、図 5.2.2-3 に示す。試料としては、 $\text{NaNO}_2$  500 g を用いて、従来方式の NQR 計測方法で  $\nu_+$  の信号強度を測定したものである。

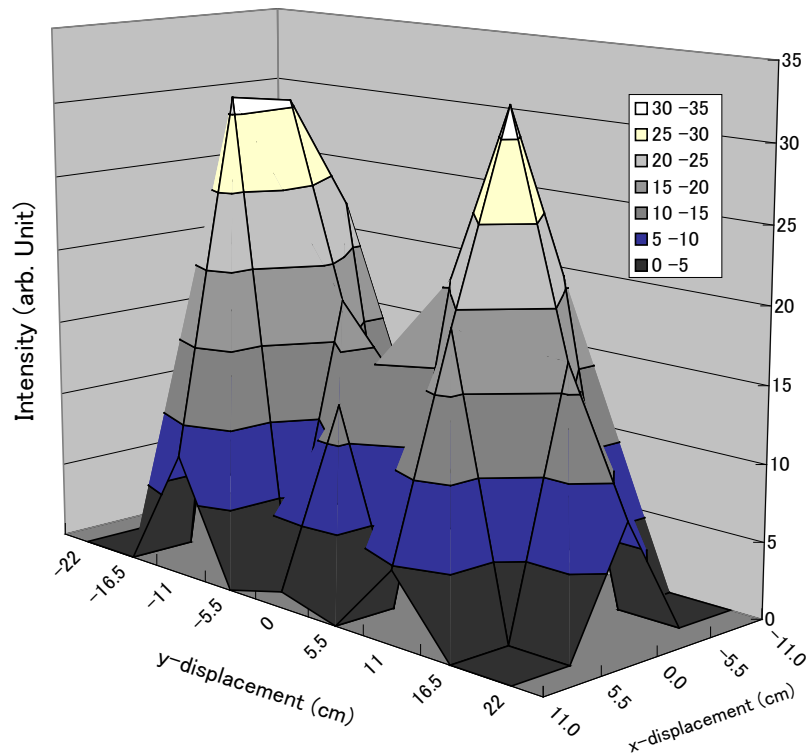


図 5.2.2-3 グラジオメータ型コイル表面の NQR 信号強度 2 次元分布

NQR 信号は、各コイルの中心においてもっとも強く計測されることが確認された。NQR 信号強度のコイル表面での 2 次元分布は、コイル表面各部での送信高周波磁場強度および受信感度の両方を反映したものである。測定に用いた高周波パルス系列の条件は、 $50\ \Omega$  負荷に対する高周波パルス電圧  $V_{pp} = 200\ \text{V}$ 、パルス幅  $t_w = 100\ \mu\text{s}$ 、パルス繰り返し時間  $2\tau = 2\ \text{ms}$ 、積算回数  $N = 40000$  回であった。

次に、グラジオメータ型平面コイルを用いて、電磁シールド外における NQR 信号強度の距離依存性を測定した。その結果を、前述した単独の非線形螺旋コイルの電磁シールド内での測定結果と合わせて、図 5.2.2-4 に示す。

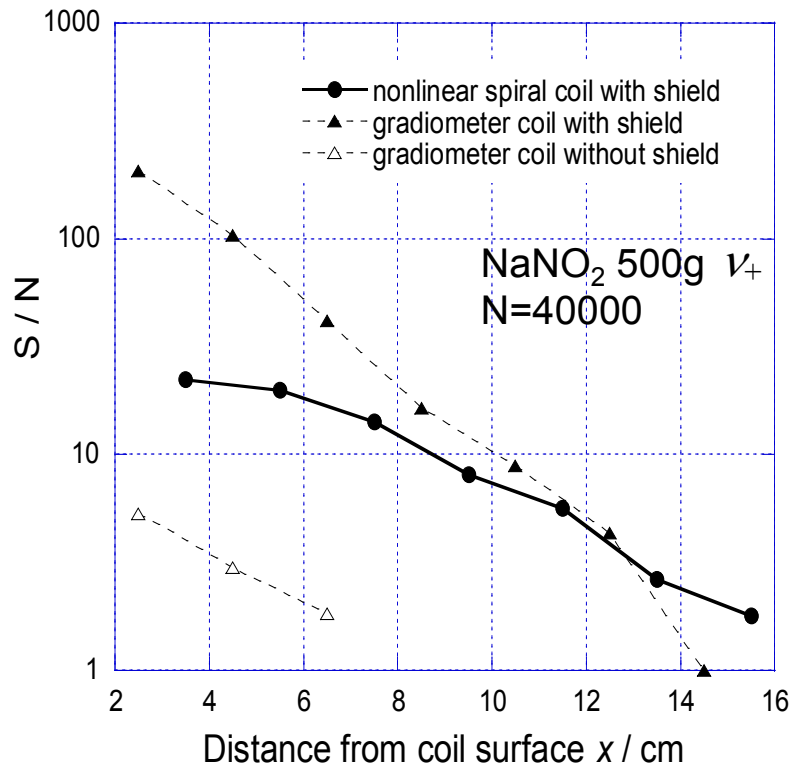


図 5.2.2-4 各平面コイルにおける NQR 信号強度の距離依存性

グラジオメータ型コイルにおいては、試料間距離の増加に対して、非線形螺旋コイルよりも急激な NQR 信号強度の減衰が観測された。これは、非線形螺旋コイルの方がグラジオメータ型に用いた同一巻幅のコイルよりも、遠方での磁場均一性を保つ設計となっているためと考えられる。一方で、図中に示したように、グラジオメータ型コイルにおいては、電磁シールド外においても物質の同定検知が可能であることが確認された。これは、両コイルに等しい高周波磁場が入った際に逆向きの起電力が生じることを利用して、一定の外来ノイズを減らすことに成功したためと言える。

これらの結果は、位相敏感検波を用いた従来方式による NQR 計測の結果であるが、新方式の NQR 装置開発後、グラジオメータ型コイルを用いてシールド外における不爆化 RDX の検知実験を行った。結果を図 5.2.2-5 に示す。

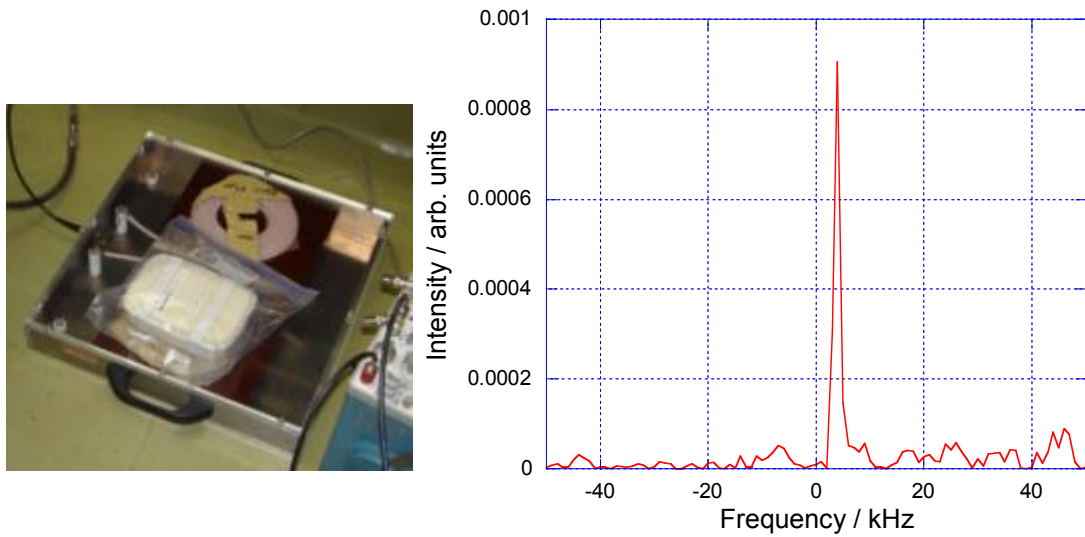


図 5.2.2-5 グラジオメータ型コイルによるシールド外 RDX 検出  
コイル表面から試料中心までの距離は 3.5cm

測定に用いた高周波パルス系列の条件は、 $50\ \Omega$  負荷に対する高周波パルス電圧  $V_{pp} = 200\ \text{V}$ 、パルス幅  $t_w = 250\ \mu\text{s}$ 、パルス繰返し時間  $2\tau = 2\ \text{ms}$ 、積算回数  $N = 3000$  回、照射周波数  $F_t = 5195\ \text{kHz}$ 、データ集録後の検波周波数  $F_r = 5190.4\ \text{kHz}$  である。図に示すとおり、電磁シールド外においてもコイル表面から 3.5 cm 離れた RDX 300 g からの NQR 信号を、自動判定可能な S/N 比で計測することができた。この時の計測時間は、約 10 秒程度であった。以上の結果から、平面グラジオメータ型コイルを用いた NQR 計測の靴底爆薬検査の有効性が示された。

### 5.2.3 検出コイルの感度についての検討

ここで、試料中に誘起された磁化による電磁場の大きさを見積もり、検出コイルに必要な感度について検討する。

$^{14}\text{N}$  ( $I=1$ ) 核の NQR エネルギー準位は 2 章 2.4 節で述べたとおり、一般に 3 つの準位からなる。  $|+\rangle$  と  $|0\rangle$  状態間の NQR 遷移  $\nu_+$  を例にとって考える。 NQR 信号の強度は熱平衡磁化に比例することになるため、熱平衡磁化を見積もる。

試料の中に  $N$  個の  $^{14}\text{N}$  原子核が存在すると仮定する。 室温 ( $\sim 300\text{ K}$ ) における熱エネルギーに比べて NQR 準位間のエネルギー差は非常に小さいので  $N$  個の核スピンは 3 つの状態にほぼ同数だけ分布していると近似できる。 今、 $|0\rangle$ 、 $|-\rangle$ 、 $|+\rangle$  の各状態に存在する  $^{14}\text{N}$  原子核の数をそれぞれ、 $N(1+\delta+\delta')/3$ 、 $N(1-\delta')/3$ 、 $N(1-\delta)/3$  とする (図 5.2.3-1)。

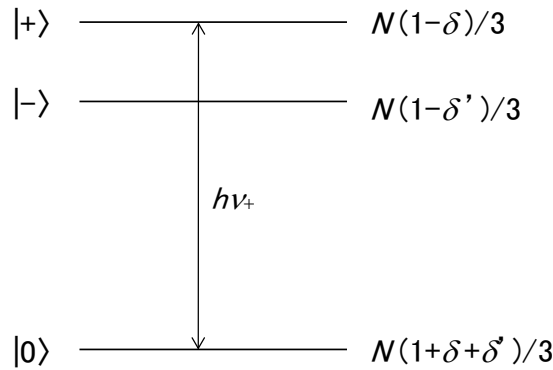


図 5.2.3-1  $^{14}\text{N}$  の NQR 準位

$\nu_+$  に関する熱平衡磁化は  $|+\rangle$  状態の分布数と  $|0\rangle$  状態の分布数の差に比例するため、 $N(2\delta+\delta')/3$  に比例すると言える。 電場勾配の非対称パラメータである  $\eta$  があまり大きくなければ、 $|-\rangle$  と  $|+\rangle$  のエネルギー準位はそれほど離れていないので  $\delta \approx \delta'$  と近似できる。 ここで  $\delta$  および  $\delta'$  は、ボルツマン因子と次のように関係づけられる。

$$\frac{1-\delta}{1+\delta+\delta'} = \exp\left(-\frac{h\nu_+}{kT}\right) \quad (5.2.3-1)$$

ここで、 $\delta \approx \delta'$  および  $\delta \ll 1$  の関係から

$$\begin{aligned} \frac{1-\delta}{1+\delta+\delta'} &\approx (1-\delta)(1+2\delta)^{-1} \approx (1-\delta)(1-2\delta) \\ &= 1-3\delta+2\delta^2 \approx 1-3\delta \end{aligned} \quad (5.2.3-2)$$

であり、したがって、



$$1 - 3\delta = \exp\left(-\frac{h\nu_+}{kT}\right) \quad (5.2.3-3)$$

の関係が得られる。また、 $h\nu_+/kT \ll 1$ であることから、

$$\begin{aligned} 1 - 3\delta &= 1 - \frac{h\nu_+}{kT} \\ \therefore 3\delta &= \frac{h\nu_+}{kT} \end{aligned} \quad (5.2.3-4)$$

が得られる。

$^{14}\text{N}$ 核の核磁気モーメントは $\boldsymbol{\mu} = \gamma\hbar\mathbf{I}$ であるが、量子化軸方向の射影については、 $\mu_z = \gamma\hbar I_z$ である。 $|+\rangle$ 、 $|-\rangle$ 、 $|0\rangle$ の状態では、 $I_z$ がそれぞれ+1、-1、0と近似できるので、 $\nu_+$ に関する熱平衡磁化 $M_z$ は次のように表せる。

$$M_z = \frac{\gamma\hbar}{V} N(2\delta + \delta')/3 \approx \frac{N\delta\gamma\hbar}{V} \quad (5.2.3-5)$$

ここで、 $V$ は試料の体積である。式(5.2.3-4)で得られた関係を用いると、

$$M_z = \frac{N\gamma\hbar}{V} \frac{1}{3} \left(\frac{h\nu_+}{kT}\right) \quad (5.2.3-6)$$

パルス方式のNQR計測においては、flip角 $\varphi = \gamma B_1 t_w$ の高周波パルス照射によって、量子化軸方向にある熱平衡磁化 $M_z$ を $90^\circ$ 倒して横磁化 $M_\perp$ とし、 $M_\perp$ が放出する電磁場を検出することになるので、以降においては $M_\perp$ の大きさを見積もる。電場勾配の $x$ 軸と高周波磁場 $B_1$ との成す角を $\theta'$ とすると、

$$M_\perp = M_z \sin(\varphi \cos \theta') \quad (5.2.3-7)$$

と書ける。この磁化が検出コイルの位置に作る磁場 $B$ を見積もる。ここでは半径 $a$ の球状試料に励起された磁化が十分離れた場所にある検出コイルのコイル軸方向に作る磁場を考える。仮定する試料と計測系を図5.2.3-2に示す。

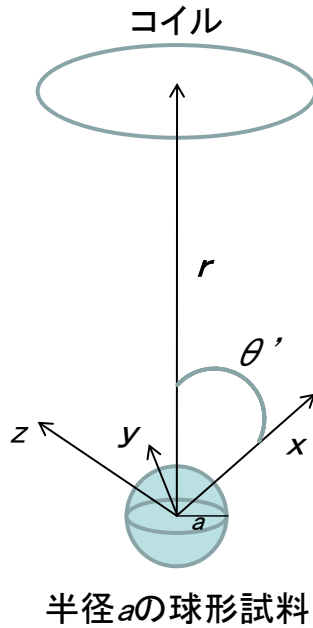


図 5.2.3-2 半径  $a$  の球形試料と検出コイルの位置関係

同一コイルを照射および検出に用いる場合、検出コイル中心におけるコイル軸方向の磁場強度（磁束密度）は式（5.2.3-7）の関係を用いて次のように表される。<sup>[54]</sup>

$$B = \mu_0 \frac{M_{\perp}}{3} \left(\frac{a}{r}\right)^3 2 \cos \theta' = \frac{2}{3} \mu_0 \left(\frac{a}{r}\right)^3 M_z \sin(\varphi \cos \theta') \cos \theta' \quad (5.2.3-8)$$

全方向について積分をして粉末平均をとると、式（4.2.1-3）で示したのと同様にベッセル関数を用いて

$$B = \frac{2}{3} \mu_0 \left(\frac{a}{r}\right)^3 M_z \sqrt{\frac{(2\pi)^3}{\varphi}} J_{3/2}(\varphi) \quad (5.2.3-9)$$

と表される。 $\varphi = \pi/2$ とすると、

$$\sqrt{\frac{(2\pi)^3}{\varphi}} J_{3/2}(\varphi) = \frac{4\pi}{\varphi} \left(\frac{\sin \varphi}{\varphi} - \cos \varphi\right) = \frac{16}{\pi} \cong 5.1 \quad (5.2.3-10)$$

となり、

$$B = 5.1 \frac{2}{3} \mu_0 \left(\frac{a}{r}\right)^3 M_z \quad (5.2.3-11)$$

となる。

以上から、同一コイルを送受信に用いる場合に、距離  $r$  の位置にある半径  $a$  の球形試料からの NQR 信号がコイル中心に作る磁場強度が導かれた。次に、これらを用いて RDX の検知に必要なコイルの検出感度を検討する。

まず、500 g の RDX の  $\nu_+$  遷移に関係するに熱平衡磁化  $M_z$  を求め、式 (5.2.3-11) を用いて試料の NQR 輻射がコイル位置に作る磁場強度を見積もる。窒素原子核の熱平衡磁化  $M_z$  は、状態  $|+\rangle$ 、 $|-\rangle$ 、 $|0\rangle$  のエネルギー準位が近接しているという近似を用いて、式 (5.2.3-6) のとおり導いた。

はじめに、500 g の RDX 中に存在する窒素原子核  $^{14}\text{N}$  の数密度 ( $N/V$ ) を見積もる。RDX は図 3.2-1 に示したとおり 6 つの  $^{14}\text{N}$  を持つ分子であるが、結晶の対称性からそれぞれが異なる NQR 周波数を持つため、ある周波数の NQR 信号に寄与する窒素の数は、試料中の RDX 分子の数と同数である。

RDX の分子量  $M$  は 222.1、密度  $\rho$  は  $1.82 \text{ g/cm}^3$  である。したがって、500 g の RDX の数密度は

$$N = \frac{500}{222.1} \times 6.02 \times 10^{23} = 2.25 \times 6.02 \times 10^{23} \quad (5.2.3-12)$$

$$V = \frac{500}{1.82} = 274.7 \text{ cm}^3$$

より、

$$\frac{N}{V} = \frac{2.25 \times 6.02 \times 10^{23}}{2.7 \times 10^{-4}} = 5.0 \times 10^{27} \text{ m}^{-3} \quad (5.2.3-13)$$

と求められる。

次に、窒素原子核の磁気回転比  $\gamma$  は  $1.93 \times 10^7 \text{ rad/(T}\cdot\text{s)}$ 、プランク定数  $\hbar$  は  $1.05 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$  であるので

$$\gamma\hbar = 1.93 \times 10^7 \times 1.05 \times 10^{-34} = 2.03 \times 10^{-27} \text{ rad}\cdot\text{J/T} \quad (5.2.3-14)$$

最後に、RDX の  $|+\rangle$  状態の分極を求める。NQR 周波数は複数あるが、我々が検出に用いたのは  $\nu_+$  遷移の一つである 5.192 MHz の共鳴周波数である。室温での NQR 計測を想定しているので、 $T=300 \text{ K}$  とすると、

$$\left(\frac{h\nu_+}{kT}\right) = \frac{6.63 \times 10^{-34} \times 5.192 \times 10^6}{1.38 \times 10^{-23} \times 300} = 8.3 \times 10^{-7} \quad (5.2.3-15)$$

となる。

以上で求めた数値を、式 (5.2.3-6) に代入すると、

$$\begin{aligned}
M_z &= \frac{N \gamma \hbar}{V} \frac{(h\nu_+)}{3} \left( \frac{h\nu_+}{kT} \right) \\
&= 5.0 \times 10^{27} \times 2.03 \times 10^{-27} \times \frac{1}{3} \times 8.3 \times 10^{-7} \\
&= 2.8 \times 10^{-6} \text{ J}/(\text{T} \cdot \text{m}^3)
\end{aligned}
\tag{5.2.3-16}$$

であり、500 g の RDX の熱平衡磁化  $M_z$  が求められた。

次に、この熱平衡磁化  $M_z$  が NQR 信号として距離  $r/\text{cm}$  の位置にある検出部を作る磁場強度を求める。500 g の RDX の体積は  $274.7 \text{ cm}^3$  であったため、球形にすると半径 4 cm 程度になることがわかる。式 (5.2.3-11) を用いると、距離  $r \text{ cm}$  においた検出部における磁場強度は、 $r$  の関数として以下のとおり導かれる。

$$\begin{aligned}
B &= 5.1 \frac{2}{3} \mu_0 \left( \frac{a}{r} \right)^3 M_z \\
&= 5.1 \times \frac{2}{3} \times 4\pi \times 10^{-7} \times \left( \frac{4}{r} \right)^3 \times 2.8 \times 10^{-6} \\
&= \frac{7.7 \times 10^{-10}}{r^3} \text{ T}
\end{aligned}
\tag{5.2.3-17}$$

磁場強度 (磁束密度  $B$ ) を試料と検出器の距離  $r/\text{cm}$  の関数として、図 5.2.3-3 に示す。

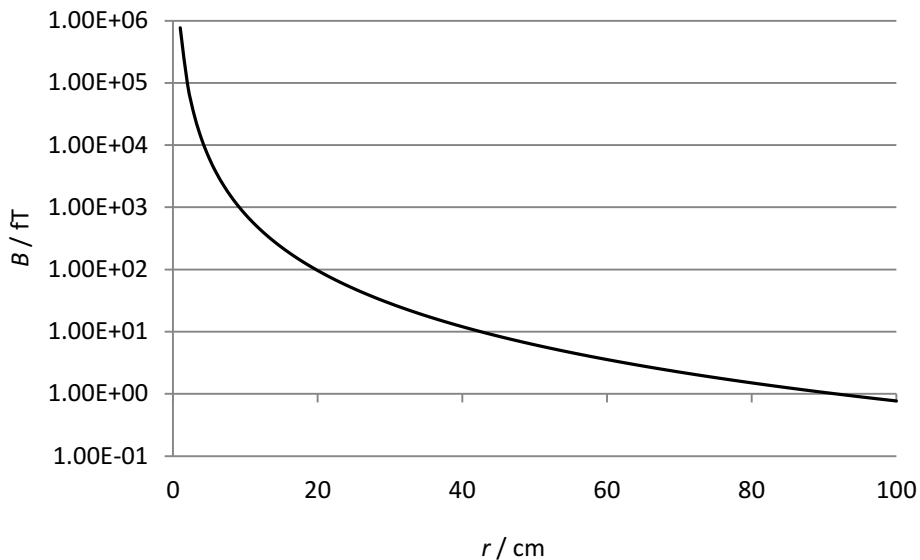


図 5.2.3-3 500 g の RDX 試料が検出器位置につくる NQR 信号の磁場強度

以上のことから、500 g の RDX を  $r \text{ cm}$  離れた位置から計測するためには、式 (5.2.3-17) で求められる磁場強度を検出できる感度を持つ検出器が必要となる。例えば、 $r = 50 \text{ cm}$  のときには 6.1 fT の検出感度が必要であり、90 cm 以上離れると 1 fT 以下の非常に高感度な検出器が必要であることが分かる。

5.2.1 節において、製作した平面コイルの検出限界は、 $\text{NaNO}_2$  500g を用いた場合、電磁シールド内で 18.5 cm であることが示された。 $\text{NaNO}_2$  と RDX の NQR 周波数は同程度であり NQR 信号強度も同程度であると仮定すると、この平面コイルの感度は 120 fT 程度であったと言える。

### 5.3 大型コイルを用いた爆薬検知の検証<sup>[55]</sup>

#### 5.3.1 コイル線材について

高周波の伝送に関しては、表皮効果と呼ばれる現象が知られている。これは、高周波電流が導体の表面を伝わりやすいという性質である。高周波電流は表面から導体内部への厚さに依存して指数関数的に減少し、電流が表面の  $1/e$  となる厚さを  $\delta$  とすると、以下の式で表される。

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\sigma \cdot \mu \cdot \omega}}$$

ここで、 $\delta$  は表皮厚さと呼ばれる指標、 $\sigma$  は電気伝導率、 $\mu$  は透磁率、 $\omega$  は高周波の角周波数である。電子回路等、細い配線を用いる場合においては 5 MHz 程度における表皮効果は問題にはならないが、大型の経路になると考慮する必要が生じてくる。

銅の電気伝導率は  $\sigma \sim 58 \times 10^6 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$  程度であるので、本研究で検出対象とした RDX の NQR 周波数である 5.192 MHz の高周波に対しては、

$$\begin{aligned} \delta &= \sqrt{\frac{2}{58 \times 10^6 \times 0.999991 \times 4\pi \times 10^{-7} \times 2\pi \times 5.192 \times 10^6}} \\ &= 29 \times 10^{-6} \text{ m} \end{aligned}$$

であることがわかる。したがって銅をコイル材料として用いる場合、表皮厚さ  $\delta \sim 30 \mu\text{m}$  を考慮して、導線中心までの距離が  $30 \mu\text{m}$  程度で比表面積の大きいものをコイル線材として用いることが効果的であることが分かる。前節で報告したグラジオメータ型平面コイルにおいては被覆を剥いた同軸ケーブルを用いたが、同軸ケーブルの内芯は  $\phi 0.75 \text{ mm}$  銅線 7 本の撚線であるため表面積が大きくなり高周波の伝送には適している。また、後述する大型コイルには同軸ケーブル内芯以外に、幅 18 mm、厚さ 0.2 mm の銅板を用いたが、これも表面積を大きくして高周波電流の伝送効果を高めることを目的としたためである。

#### 5.3.2 手荷物検査用コイルの検討

機内持ち込み手荷物検査用の実証機を作製するに先立ち、大型の試験体を測定するのに適したコイルを検討するため、以降に述べるコイルの製作を行った。最終的な形に行きつくまでに、大きく 2 種類のコイルの製作を行った。手荷物を囲むように設置する単一コイルのソレノイド型、5.2 節で述べた平面コイルに採用したグラジオメータ型である。それぞれについて、試作したコイルの概要を紹介し、それらの性能評価結果を示す。

## ソレノイド型

### 1. 円筒ポリ容器

まず、確実に対象を計測できるソレノイドコイルの製作を目的として、円筒型のポリ容器を用いたコイルを製作した。厚さ 0.2 mm 幅 18 mm の銅板を、外径 217 mm のポリ容器に 5 回巻いたソレノイドコイルの外観を図 5.3.2-1 に示す。



図 5.3.2-1 円筒ポリ容器ソレノイドコイルの外観

コイルのインダクタンス  $L=8.4 \mu\text{H}$ 、 $Q$  値は  $Q=255$  であった。このコイルと従来方式の NQR 装置を用いて電磁シールド内で計測した、 $\text{NaNO}_2$  500 g の NQR 信号  $v_r$  を図 5.3.2-2 に示す。

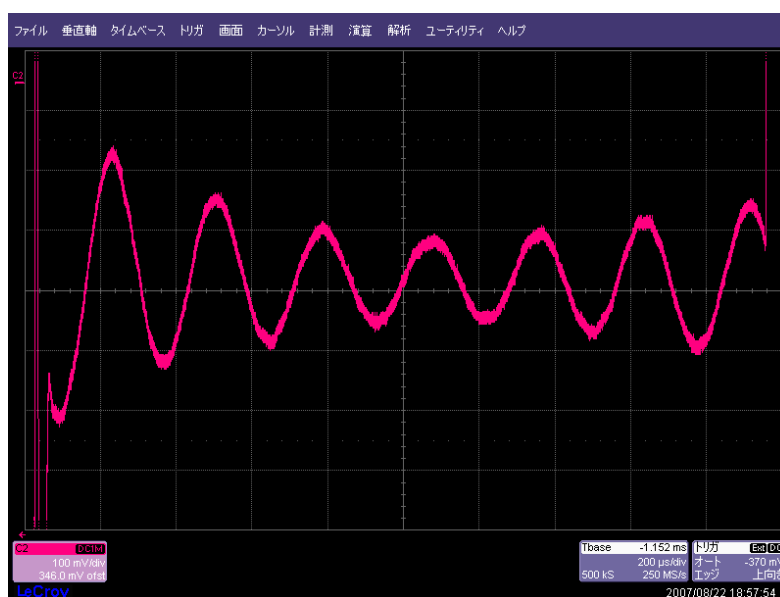


図 5.3.2-2 円筒ポリ容器ソレノイドコイルで計測した  $\text{NaNO}_2$  500 g の NQR 信号

測定に用いた高周波パルス系列の条件は、 $1\text{ M}\Omega$  負荷に対する高周波パルス電圧  $V_{pp} = 400\text{ V}$ 、パルス幅  $t_w = 100\text{ }\mu\text{s}$ 、パルス繰返し時間  $2\tau = 2\text{ ms}$ 、積算回数  $N = 3618$  回、照射及び検波周波数  $F_t = F_r = 4635.5\text{ kHz}$  である。計測された NQR 信号は、信号電圧  $S = 134\text{ mV}$ 、ノイズ電圧  $N = 7\text{ mV}$  であった。また、対象物との距離が近いこと後述する大型コイルに比べて NQR 信号強度および検出感度が高く、比較的速くリングングが収まることが特徴であった。

次に、段ボールを用いてコイルを大型化していき、その性能を検証していった。

まず、 $35\text{ cm} \times 35\text{ cm} \times 50\text{ cm}$  のダンボール箱に外皮シールドを剥いた同軸ケーブル (RG-213) を 3 回巻いて製作したソレノイドコイルと NQR 計測の様子を図 5.3.2-3 に示す。コイルは電磁シールドとの距離を保つために空き箱の上に置かれている。シールドボックス内のコイル中央におかれた試料は、圧電性のノイズを防ぐため  $100\text{ g}$  流動パラフィンに浸したヘキサメチレンテトラミン (HMT)  $414\text{ g}$  である。

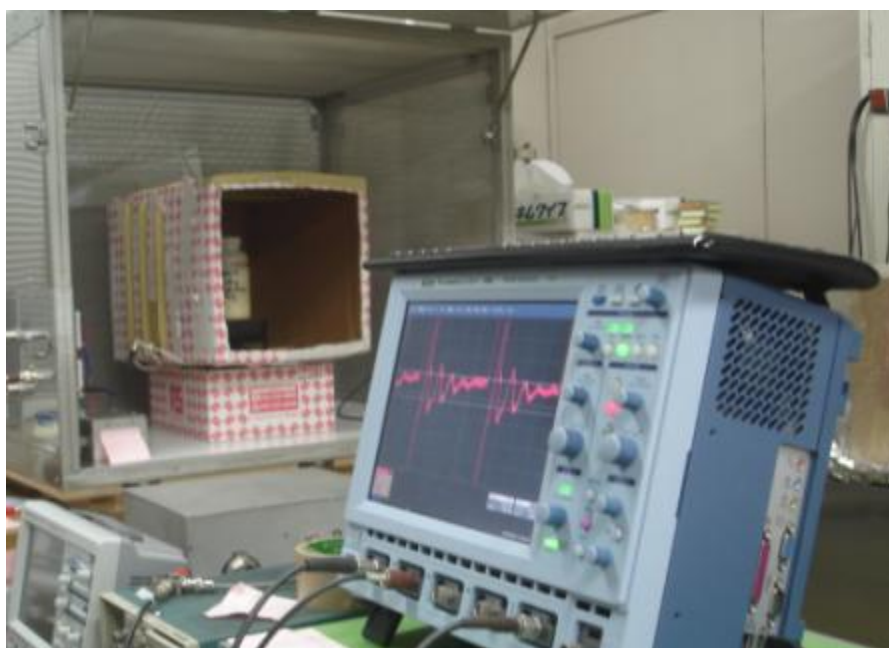


図 5.3.2-3  $35\text{ cm} \times 35\text{ cm} \times 50\text{ cm}$  のダンボール箱と同軸ケーブル RG213 中心導体を用いて製作したコイルの外観とこれを用いて測定した HMT の NQR 信号

手前のオシロスコープに表示されているのが、従来方式を用いて測定した位相敏感検波後の HMT の NQR 信号である。計測条件は、照射周波数および検波周波数  $F_t = F_r = 3304\text{ kHz}$ 、照射高周波パルス電圧は  $1\text{ M}\Omega$  負荷にに対して  $V_{pp} = 400\text{ V}$ 、パルス幅  $t_w = 200\text{ }\mu\text{s}$ 、パルス繰返し時間  $2\tau = 2\text{ ms}$ 、積算回数  $N = 8192$  回であった。電圧振幅値で求めた S/N 比は  $S/N = 10$  程度であり、それぞれの具体的な電圧振幅は信号電圧  $S = 59.8\text{ mV}$ 、ノイズ電圧  $N = 5.8\text{ mV}$  であった。



同じく段ボールを用いた試作器として、高さ 38 cm × 幅 51 cm の段ボールに銅板を 2 回巻いたソレノイドコイルおよび 43 cm × 43 cm の段ボールに RG-213 の外被覆を取った中心線を 3 回巻いたソレノイドコイルの外観を、それぞれ図 5.3.2-4 および図 5.3.2-5 に示す。



図 5.3.2-4 高さ 38 cm × 幅 51 cm の段ボールに銅板を 2 回巻いたソレノイドコイル

RDX 300 g (5192 kHz) の信号を検出する場合、新方式 NQR 装置を用いて、パルス出力 50 Ω 負荷に対して  $V_{pp} = 200$  V、パルス幅  $t_w = 180$  μs、繰返し時間  $2\tau = 2$  ms、積算回数  $N = 3000$  回。



図 5.3.2-5 43 cm × 43 cm の段ボールに RG-213 の内線を 3 回巻いたソレノイドコイル  
右は従来方式を用いて測定した HMT 414 g (3311 kHz) の NQR 信号。パルス出力 50 Ω 負荷に対して  $V_{pp} = 200$  V、パルス幅  $t_w = 100$  μs、繰返し時間  $2\tau = 2$  ms、積算回数  $N = 8192$  回。

以上に述べたように、徐々に口径を大きくしていき、大型ソレノイドコイルによる対象物質の NQR 信号の検知が可能な条件を検討した。コイルの口径を大きくした場合、

中心における磁場強度は弱くなるため磁場強度  $H_1$  を大きくする必要があるが、大電流を流すと J-A ブリッジ回路等で放電が起こるため過度の電圧がかけられないという制限がある。しかしながら NQR 信号強度に係る  $90^\circ$  パルスは  $\varphi = \gamma H_1 t_w$  で表されるので、パルス幅  $t_w$  を長くすることで NQR 信号計測が可能となることを確認した。

### グラジオメータ型

一方で、シールド外での測定を目的として、靴底検査を想定した平面コイルにおいて検討したグラジオメータ型コイルを、手荷物検査用コイルにおいても検討した。

33.5 cm × 33.5 cm × 55.0 cm の段ボールに銅板製バンド ( $d = 0.2$  mm, 幅 = 18 mm) を 3 回巻きしたコイルを 2 つ、磁場は強め合い電場がキャンセルするよう並列接続したコイルを作製した。その外観を、図 5.3.2-6 に示す。



図 5.3.2-6 33.5 cm × 33.5 cm × 55.0 cm の段ボールに銅板製バンド ( $d = 0.2$  mm, 幅 = 18 mm) を 3 回巻きしたコイルを二つ並列接続したコイル

このコイルを用いて 500 g の不爆化 RDX 爆薬の 5.192 MHz の NQR 信号が検出できることを確認した。照射条件は、高周波パルス電圧が  $50 \Omega$  負荷に対して  $V_{pp} = 300$  V、パルス幅  $t_w = 180 \mu\text{s}$ 、繰返し時間  $2\tau = 2$  ms、積算回数  $N = 3000$  回であった。しかしながらグラジオメータ型コイルはソレノイド型コイルに比べて、パルス照射後にコイルにたまるエネルギーによって生じるリングングの持続時間が倍以上に長くなるという特徴があった。これは、NQR 信号を計測できる観測窓が狭くなり FFT 処理を行える時間領域が短くなるという点で、計測上の不利となる。

以上のように、様々な検出コイルを試作し検討した結果、手荷物検査用のコイルとしては手荷物を取り囲むように設計したコイルが照射磁場強度の面でも検出感度の面でも優れていると結論した。また、平面コイルのときに有意であったグラジオメータ型はこのような設計の場合コイル同士の干渉が問題となりリングング等不具合が生じることが示された。そこで、空港における手荷物検査実証試験に向けて製作する検出コイルは、単巻きのソレノイド型検出コイルとすることとした。

### 5.3.3 手荷物検査装置用検出コイル

航空機への持ち込み手荷物サイズ制限は、国内外線の別、または航空会社によって異なるが、一般に機内に持ち込むことができる手荷物は、身の回りの品（3辺の和が85 cm以内のショッピングバッグ、ハンドバッグなど）1個の他、W55 cm×H25 cm×D40 cm以内（10 kg以内）の手荷物1個とされ、また、両者の合計重量が10 kgを超えないものと規定されている。本研究においては、機内に持ち込む手荷物の検査を対象とし、W60 cm×H30 cm×D45 cm（容積約40 L）と上記制限より5 cmずつ大きいアクリル枠を作製し、このサイズの検出器を用いたNQR爆薬検知装置の性能評価を行うこととした。前節までの試験結果を参考に、J-Aブリッジ回路によるインピーダンス整合ができる範囲のインダクタンスが得られるコイルの巻き数等を検討し、上記のアクリル枠に幅18 mm、厚さ0.2 mmの銅板を2回巻きにしたソレノイド型検出コイルを作製した。インダクタンス $L$ は4  $\mu$ H、 $Q$ 値は5.19 MHzにおいて130であった。機内持ち込み上限サイズの手荷物を挿入したコイルの外観を、図5.3.3-1に示す。

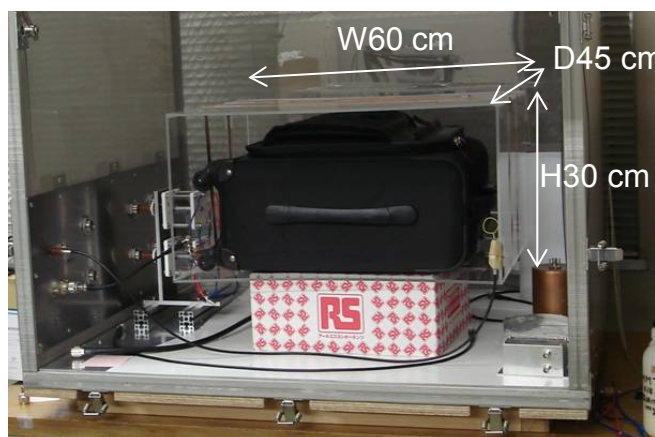


図 5.3.3-1 機内持ち込み手荷物サイズのソレノイド型検出コイル  
アクリル製の箱に巻いた銅板ソレノイドコイルを SUS304 製の電磁シールド  
内に設置した図。 シールド壁から隔離するため紙製の空箱に乗せている

まず、試作した大型コイルに不爆化した RDX 300 g のみを入れて新方式の NQR 計測装置を用いて、NQR 信号を計測した。測定の様子と計測された RDX の NQR 信号の FFT スペクトルを図 5.3.3-2 に示す。

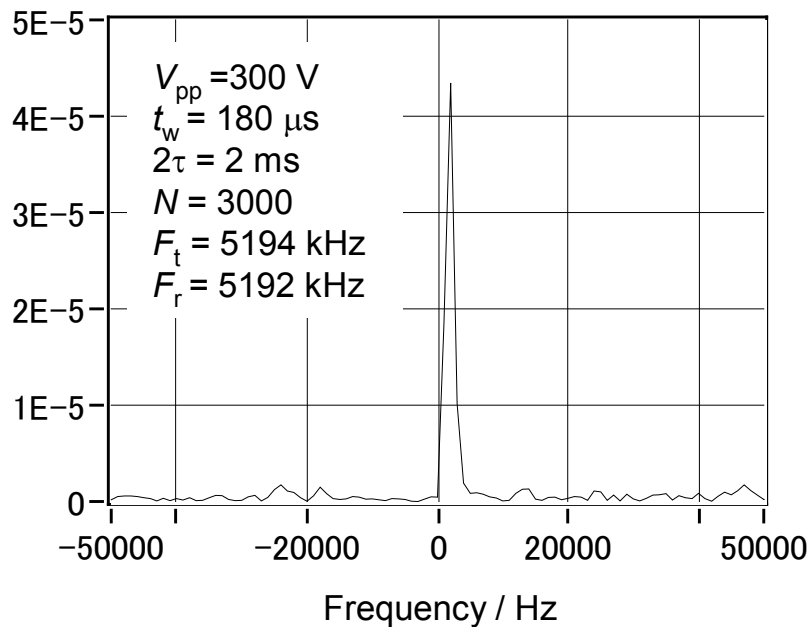
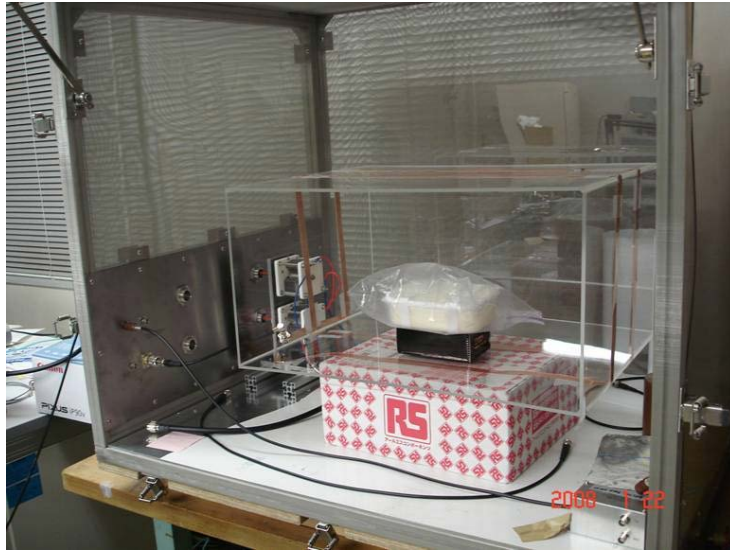


図 5.3.3-2 大型コイルを用いた不爆化 RDX300 g の NQR 信号測定

図 5.3.3-2 に示した NQR 信号スペクトルは、照射高周波パルスの条件を、パルス幅  $t_w = 180 \mu\text{s}$ 、パルス繰り返し時間  $2\tau = 2 \text{ ms}$ 、送信電圧  $V_{pp} = 300 \text{ V}$  ( $50 \Omega$  負荷) とし、 $N = 3000$  回積算した信号を高速フーリエ変換 (FFT) したものである。サンプリングレート  $40 \text{ MS/s}$  で集録した信号を、パルスごとに積算し、検波、LPF、20 分の 1 のデシメート処理を行っているので、集録された時間領域のデータは 4000 ポイントのデータに変換されている。この時間領域のデータに対して、後ろ半分の 2000 ポイントのデータに対して高速フーリエ変換を行った。これは、比較的長いパルス照射後に、コイルに残るエネルギーが引き起こすリングングが、FFT を処理するデータ部分に含まれ信号に混入するのを防ぐためである。帯域  $2 \text{ MHz}$  の 2000 ポ

イントのデータに対して FFT を行うことになるため、FFT 処理後の周波数分解能は 1 ポイント当たり 1 kHz となる。NQR スペクトルの結果からは、RDX からの NQR 信号は十分判別可能な S/N 比の信号強度が得られることが確認された。また、不爆化 RDX 300 g を空の鞆に入れた試料を測定した場合も、上記と同様に RDX の NQR 周波数のピークが得られることを確認した。

次に、NQR 信号取得を妨害すると考えられる金属製品が、手荷物に含まれる場合における爆薬検知の可能性について検証を行った。実験に用いた手荷物内部の様子と、計測された NQR 周波数ピークを図 5.3.3-3 に示す。

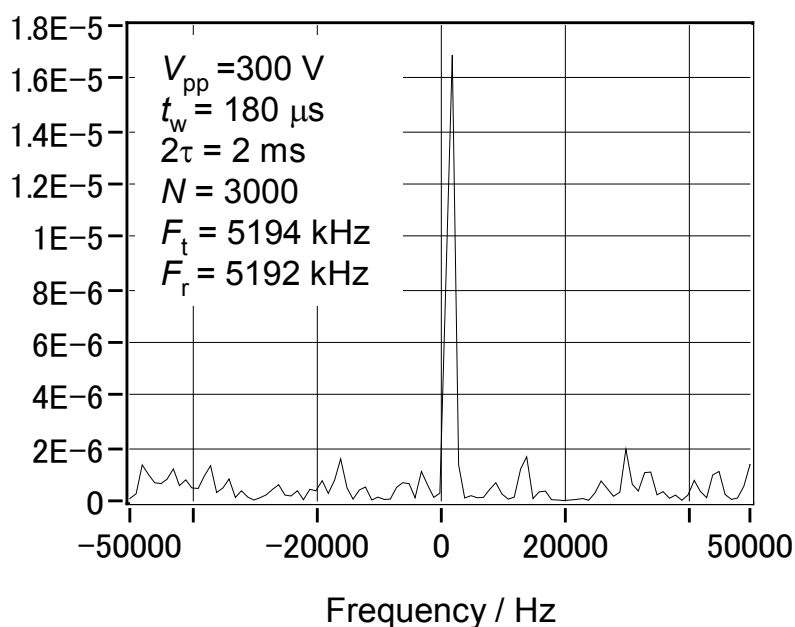


図 5.3.3-3 大型コイルを用いた金属含有手荷物内不爆化 RDX300 g の NQR 信号測定

不爆化 RDX 爆薬と一緒に手荷物内に入れた金属製品は、以下のとおりである。

- ・スチールトレイ (28.5 cm×20 cm) (RDX 300 g の下に敷いた)
- ・工具類 (ペンチ、ハサミ、レンチ、スパナ)

また、実験に使用した手荷物鞆はハンドキャリー式であり、収納されている持ち手支柱部分は金属で構成されている他、ファスナー部分にも金属が存在する。

手荷物中の金属製品の存在は、コイルから試料への高周波の伝播および、試料からコイルへの NQR 信号の伝播を阻害すると予想される。しかしながら、図 5.3.3-2 で示した不爆化 RDX 300 g 単体で測定した場合の NQR 信号における S/N 比よりはやや劣るものの、自動判定には十分な S/N 比で NQR 信号が得られることが確認された。一方で、金属を入れた手荷物を検出コイル内に挿入すると、手荷物挿入前に調整したコイルと送受信系のインピーダンス整合が大きくずれることが確認された。これは金属の存在が、コイル内の透磁率を変化させ、その結果 J-A ブリッジ回路との共振条件が変わるためであると考えられる。また、RDX 300 g 試料全体をアルミホイルで完全に包んだ場合には、NQR 信号は検出されなかった。試料とコイル間の高周波伝搬が完全に遮断された場合 NQR 計測による爆薬検知は有効に働かないことが示されたが、金属探知器や X 線検査装置等他の検出器との組み合わせによる改善の余地があると考えられる。

以上の結果より、手荷物内に金属製品が存在する場合、検出コイルのインピーダンス整合が変化するが、再調整すれば、対象物質が完全に金属に包まれていない限り、検出が可能であることが示された。

#### 5.3.4 空港保安検査場における実証実験

5.3.3 項に述べた実験室における性能評価を行った大型ソレノイドコイルと新方式による NQR 装置を用いて、NQR の手荷物検査への適用可能性の検証を目的として、空港保安検査場における実証試験を実施した。実施期間は 2008 年 2 月 21 日（木）～22 日（金）、実施場所は羽田空港第 2 ターミナルビル保安検査場 A-1 ゲートである。実証試験内容は、不爆化 RDX 爆薬及び旅行携帯品や食用品等をランダムに含む 50 試験体に対して、本研究で開発した NQR 装置および現行の X 線手荷物検査装置により検査を行い、検査結果の比較をするというものである。これにより、NQR 手荷物検査装置の性能評価を行った。保安検査場 A-1 ゲートにおける実証試験の様子を図 5.3.4-1 に示す。



図 5.3.4-1 実証試験現場の様子

写真中央部が A-1 ゲートに配備された X 線手荷物検査装置(日立製作所 BIS-X-C7555)である。ベルトコンベア後の作業台にシールドボックスに入れた NQR 装置の検出部を設置(写真右下)し、19 インチラック付机に収めたコントロール部分を X 線検査装置の横に設置した(写真左下)。X 線装置の入り口付近(写真奥)で内容物をランダムに入れ替えた手荷物を作製し、①X 線装置 → ②NQR 装置の順で検査を行った。ブラインド試験用手荷物に使用した内容物と鞆を、図 5.3.4-2 に示す。



図 5.3.4-2 ブラインド試験に用いた内容物（左）および鞆等（右）

機内持ち込みサイズの鞆は3種類用意し、出張や旅行を想定して、ドライヤー、折り畳み傘、衣類、洗面用品、カメラ等を常時入れたものとした。入替を行う内容物としては、不爆化爆薬 RDX (300 g、500 g)、blank 試料 (ワックス)、爆薬と同程度の密度を持つとされる食品類 (蜂蜜、羊羹、プラスチック粘土等) を用意し、3種類の鞆に内容物 1~3 種類をランダムに入れたものを手荷物試験体とした。

実証試験 1 日目においては保安検査場への NQR 装置の搬入および調整を行い、23 個の試験体によるブラインド試験を行った。搬入直後の NQR 装置においては受信系にノイズが多く、NQR 装置のシールドボックスを載せたステンレス台の電位がアースに対して AC50V から AC10V あった。これがノイズの一因ではないかと推測するが、時間が経過するに従ってノイズが減ったので、空港の電源設備においては NQR 装置設置後の接地等の安定化に時間が掛かることが明らかになった。ノイズを減らす工夫として、コイル、マッチングボックス、前置増幅器は出来る限り接近して配置し、信号ライン及び電源ラインはシールドネットあるいはアルミホイルを用いてシールドした。また、X 線検査装置を稼働すると NQR 装置のノイズが増大するという現象がみられたため、1 日目は NQR 装置のみでの試験を実施した。2 日目には、前置増幅器用電源全体をアルミホイルでシールドし、これが原因かは明らかではないが、1 日目に比べてノイズが減ったため、27 個の試験体を用いて X 線検査装置及び NQR 装置のブラインド試験を行った。

X 線検査装置の自動警報は、面積 50 cm<sup>2</sup> 以上、厚み 30 mm 以上の爆薬と推定される



物質に反応するように設定されており、爆薬と自動判定された物はオレンジ色で色付け及び枠付けがされ、金属と判定された物は青色で色づけ及び枠付けがされる。一方、NQR 検査装置においては、RDX 固有の周波数 (5.192 MHz) の FFT ピーク積算強度がしきい値 ( $4 \times 10^6$  arb. unit) を超えた場合に、画面中央に配置した警告ランプが緑から赤になるように自動判定を設定した。ただし、この自動判定基準は十分に検討されたものではなかったため、信号ピーク強度とノイズによる判断も同時に行った。

まず、不爆化した RDX 爆薬を含む手荷物試験体を検査した X 線装置および NQR 装置の測定結果を、図 5.3.4-3 に示す。

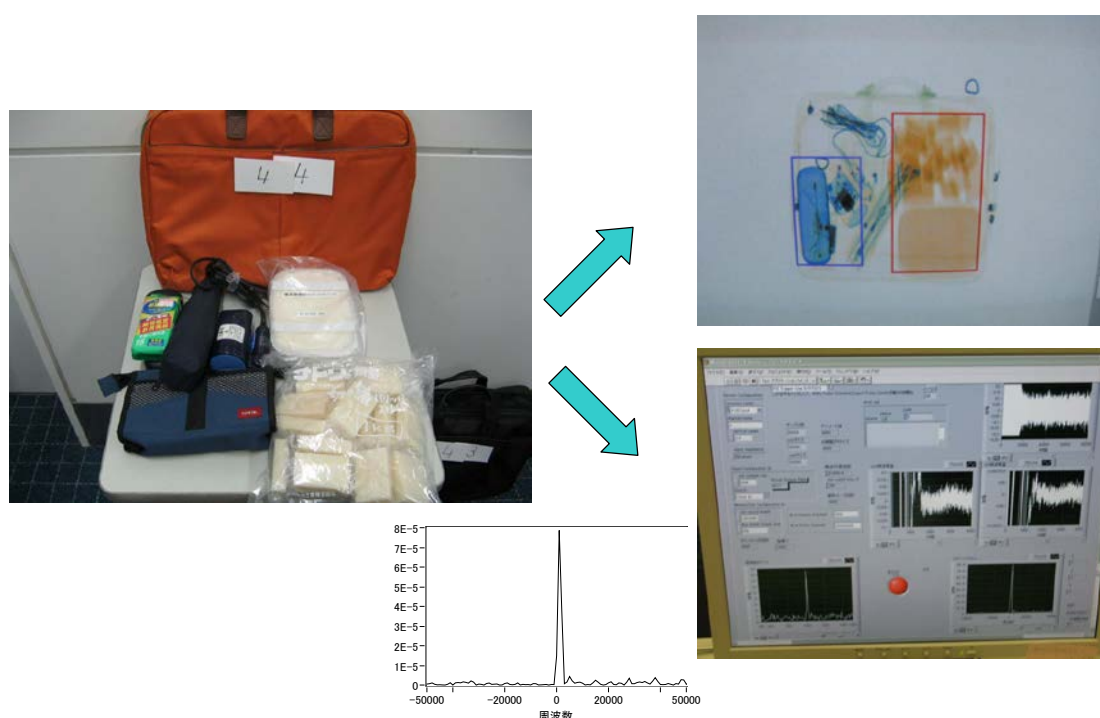


図 5.3.4-3 RDX を含む手荷物の検査例

左写真：手荷物試験体の鞆と中身、右上写真：X 線装置による手荷物検査結果、右下写真：NQR 装置による手荷物検査結果（写真の左側にスペクトルを示した）

ビジネス鞆の中身は、ドライヤー、折り畳み傘、洗面用具、メガネケース、カメラ、そして不爆化 RDX 爆薬と切り餅である。自動判定による検査結果は、X 線装置においても、NQR 装置においても爆薬有となった。写真右下に示した NQR 測定結果においては、十分な S/N 比で RDX 爆薬の NQR 周波数ピークが計測され、判定用のランプが赤くなっていることが示されている。X 線装置による測定結果においても、RDX 爆薬がオレンジ色に色付けされ特に爆薬の可能性があると判断された部分にオレンジ色の枠が付いていることが確認されたが、切り餅にも RDX と同様のオレンジ色の枠が適用され、誤検出 (False positive) が起こっていることが確認された。

次に、不爆化 RDX を含まない手荷物試験体を検査した X 線装置および NQR 装置の測定結果を、図 5.3.4-4 に示す。

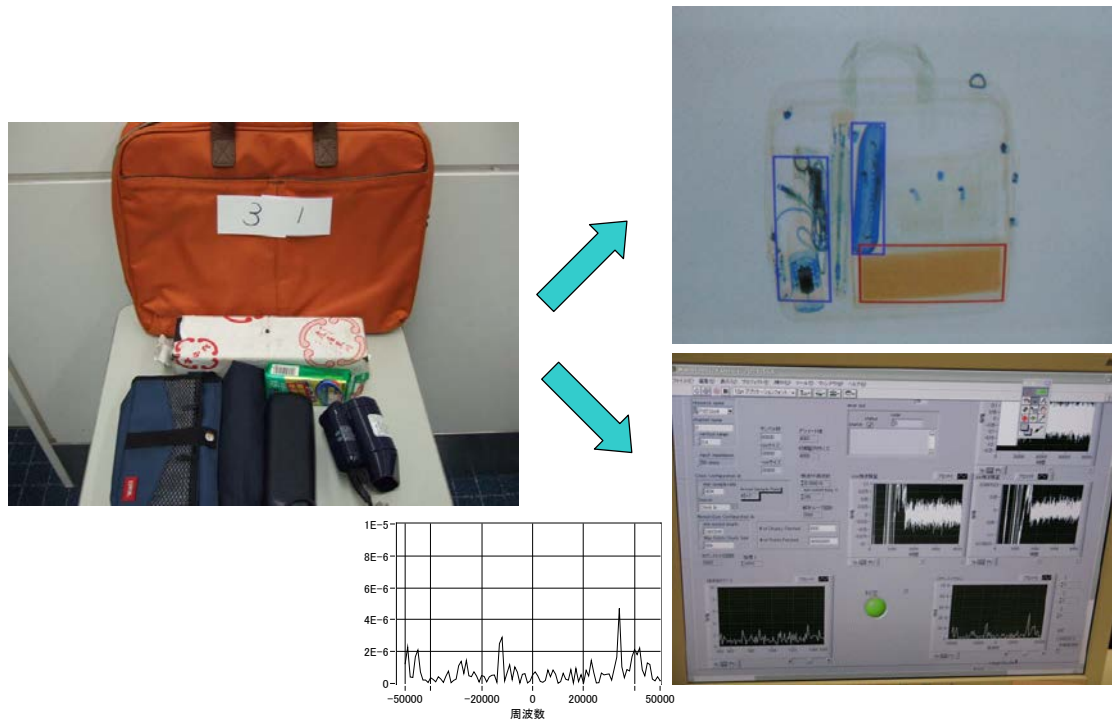


図 5.3.4-4 RDX を含まない手荷物の検査例

写真左：手荷物試験体の鞆と中身、写真右上：X 線装置による手荷物検査結果、写真右下：NQR 装置による手荷物検査結果（写真の左側にスペクトルを示した）

ビジネス鞆の中身は、図 5.3.4-3 と同様の出張用品で、異なる内容物は羊糞である。自動判定による検査結果は、X 線装置において爆薬有、NQR 装置においては爆薬無となった。写真右下に示した NQR 測定結果においては、判定ブールが緑のままで RDX の NQR 信号が検出されていないことが確認された。NQR スペクトルの縦軸スケールが図 5.3.4-3 と異なるためノイズが増えたようにも見えるが、同スケールでは図 5.3.4-3 のノイズレベルと同程度であることが分かる。X 線装置による測定結果においては、羊糞が爆薬の可能性があると判断され、オレンジ色の枠が付いており、誤検出 (False positive) が起こっていることが確認された。

検出結果が誤っていることを一般に誤報と呼ぶが、誤報の内容に応じて下記の 2 種類に分類される。

- 爆薬が有るのに無いと判定される検出漏れ (False Negative)
- 爆薬が無いにも関わらず、有りと判定される誤検出 (False Positive)

空港での実証試験では、延べ 50 試験体を用いたブラインド試験を行ったが、装置の感度調整に十分な注意を払う必要が認められた。信号強度は調整に依存して一桁程度も変化した。ここでは、よく調整された状態で試験した 27 試験体について得られた NQR 検査の結果と、空港の保安検査場既設の X 線検査装置による検査結果について報告する。27 試験体のうち RDX 爆薬を含む試験体は 9 体であり、残り 18 体は含んでいない。RDX を含む 9 試験体のうち、検出漏れ件数 (False Negative) はそれぞれの方法で、以下のものであった。

- 検出漏れ件数 (False Negative) : NQR 検査 1 件 ; X 線検査 1 件

一方、RDX を含まない 18 試験体のうち、誤って含むと判定された、誤検出件数 (False Positive) の件数は以下のものであった。

- 誤検出件数 (False Positive) : NQR 検査 1 件 ; X 線検査 8 件

即ち、X 線検査装置および NQR 検査装置における爆薬の検出漏れ率は同程度であったが、X 線検査装置においては爆薬と密度の近い物質を区別することが原理的に難しいため誤検出率が高いことが実験的に再確認された。一方で、NQR 検査装置を用いた場合、誤検出率は X 線検査装置の 1/10 程度にまで低減されることが確認された。現在行われている X 線による手荷物検査においては、自動検知された物質に対しては検査員が起爆装置の有無や開封検査等により爆薬か否かの判断を行っているが、誤検出される個体が多すぎると適正な判断が難しくなる恐れもある。NQR 装置を併用することにより爆薬自動検知における誤検出率が低減されれば、機内持ち込み手荷物検査がより迅速かつ正確に行える可能性が示された。

一方で NQR 計測において、ノイズ増大等を引き起こす妨害物質が存在することが明らかになった。実証試験においては、ノート PC が手荷物に含まれる場合、周期的なノイズが非常に高くなった。図 5.3.4-5 に、ノート PC と RDX 爆薬を入れた手荷物の NQR 測定結果の例として、照射 1 パルス分の受信信号を示す。

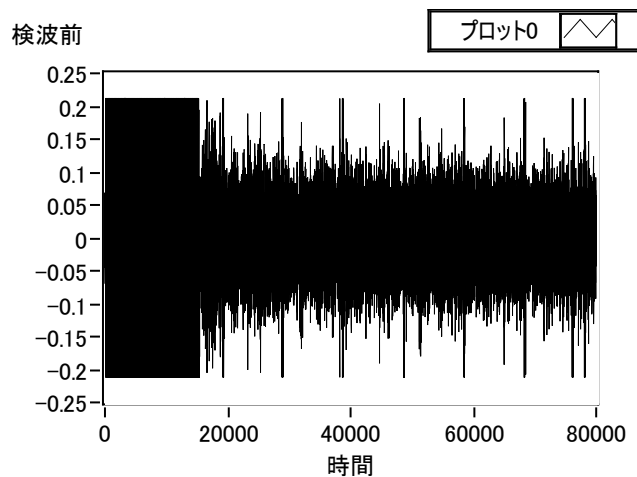


図 5.3.4-5 ノート PC により発生したノイズ (1 パルス分)

ノート PC を含まない手荷物に対して同じ測定条件で信号を取得した場合には、受信信号はノイズを含めて $\pm 0.1$  V 程度であったが、 $\pm 0.2$  V を超える信号電圧が周期的に入っていることが確認された。図 5.3.4-5 に示した 1 パルスは 2 ms であり、ノイズの周期は約 250  $\mu$ s 程度であることが分かる。

このようなノイズはホワイトノイズと異なり、積算により減少させることは難しい。ノイズ発生の原因としては、NQR 装置による検査は対象手荷物に高周波磁場パルスを照射して信号を受信する方法であるため、電子機器が手荷物内に存在すると基盤回路内に存在するコイル状の部品等とのカップリングにより誘導高周波磁場が生じることが考えられる。カップリングした相互インダクタンスが共振点から大きく外れていれば一時的な通電で終わるが、共振条件となっていた場合ノイズが発生する場合もある。

ただし、カップリングで生じたノイズの周波数は照射高周波と同じ周波数となるはずであり、照射周波数を NQR 周波数から少しずらす等の工夫により、ノイズと NQR 信号の区別ができる可能性がある。また、カップリング等により生じたノイズは時間に対し減衰する一方であるが、NQR 信号は時間ともに増大する成分もあるため、パルス系列や装置の工夫により照射直後のノイズ抑制または除去を行うことで、NQR 信号のみを抽出できる可能性も十分にあると考えられる。

## 6章 まとめと今後の展望

本研究により、RDX など窒素含有物質である爆薬のうち約 3 MHz 以上に NQR 周波数を持つ物質の遠隔検出の用途に、物質を特定することが可能な、NQR 信号計測による方法が有望であることが示唆された。NQR 信号が観測されるものであれば、対象は爆薬に限らず、例えば窒素を含む不正薬物の遠隔検出への応用にも期待が持たれる。同様な成果は大阪大学の糸崎教授らの研究グループも報告している<sup>[56]</sup>。彼らはサムウェイ（株）と共同で手荷物検査装置だけでなく地雷探知装置の開発も行っている。

しかしながら、NQR を用いた信頼性の高い検査技術を確立するには、現状ではいくつかの課題があることも明らかになった。第一に、対象物が電磁的に完全にシールドされた場合、検出が不可能になることである。このため、金属等の検出ができる X 線検査装置との複合機とする必要があると考えられる<sup>[57]</sup>。また、近年では、電磁シールド機能を有する非金属の新素材が開発されていることを考慮しなければならない。第二に被検物のなかに共鳴周波数近くにたまたま共振周波数を有する共振回路を作るような物体が存在するとき、偽の信号が検出されることである。これについては、照射周波数を NQR 周波数からわざと少しずらしてノイズと区別する方法や、信頼度を高めるために、物質に固有の複数の NQR 周波数を検出して対象物の有無を判定する方法が考えられる。

また、トリニトロトルエン（TNT）や硝酸アンモニウム（硝安）など窒素原子核の NQR 周波数が 1 MHz 以下である物質に対しては、現状の検出方法では十分な感度が得られていない。さらなる高感度化の一つの方法として、静磁場中で分極された NMR 核の分極を NQR 核の分極へ移す方法があるが<sup>[58, 59]</sup>、得られる感度増強は一桁程度であり十分とは言えない。検出部に微弱磁場検出デバイスである SQUID を用いる方法<sup>[30]</sup>やアルカリ原子光ポンピング磁力計を用いた NQR 信号計測方法<sup>[60]</sup>も検討されており、今後の発展が期待される。

## 謝辞

本研究は、平成 17 年度から国土交通省 総合政策局の委託事業「交通機関におけるテロ対策強化のための次世代検査技術の研究開発」の一部として、正確に言うと、その前の年にその事業の計画について検討するところから始まった。当時私には、核四重極共鳴 (NQR) に関する研究の経験はなかったが、大学院修士課程に行った多価イオンの磁気副準位に関する研究との共通点を感じ、また、現象自体に興味を持ち、NQR を用いた爆薬検知の研究を担当したいと、上司であった小田野直光グループ長 (当時) に相談した。経験の浅かった私の希望を考慮してくださった関係各位に、改めて感謝する。

委託事業は、平成 19 年度に空港での実証試験を行い、実用化のための課題を抽出することでひとまず終了したが、その後、科学研究補助金若手研究 (B)「核四重極共鳴を用いた爆発物遠隔探知のための感度向上技術の開発」として平成 20~21 年度の間研究を継続させていただいた。またその間、実用化を視野に入れたフィージビリティ研究として民間企業からもご支援をいただいた。

本論文は、その中でも、NQR を用いた爆薬検知の基礎となる、マルチパルス照射による定常的な高周波磁場照射下での核磁化の運動メカニズムを中心にまとめ、特に、本研究で設計開発した NQR パルス計測方法により取得した NQR 信号強度の特性について議論した。これらの知見は、今後の NQR 技術の応用に役に立つものだと信じる。研究遂行にあたっては、研究初期の段階から、全体を通じて指導教官である日本大学浅地哲夫教授に多大なご指導をいただいた。私の出向や海外赴任によって、研究としては一時中断してしまっていたが、先生の粘り強いご指導の下、帰国後の実験で得た新たな知見をまとめ投稿した論文が受理され、また本論文としてもまとめるに至った。

本研究を通じて、以下の方々に、特にお世話になった。

爆薬探知における他の技術の現状や実際の爆薬を用いた実験に関しては、科学警察研究所 中村順先生に様々なご助言、ご支援をいただいた。

空港における保安検査の実態や本研究において空港保安検査場における実証試験を実施するにあたっては、空港保安事業センター江波戸正行氏、林美男氏、また全日本空輸株式会社の保安担当の方々にご協力いただいた。

NQR 装置の製作にあたっては、特に、回路設計およびデジタル信号処理方法について、能美仁氏、九十歩修氏に有益なご助言をいただいた。また、計測制御プログラム作成においては日本ナショナルインスツルメンツ社の松本秀紀氏にご協力いただいた。

NMR を用いた構造解析を民間企業で行っている菅沼こと氏には、NMR と NQR の共通する技術・原理について、共に学び議論していただいた。

また、海上技術安全研究所の同僚達には、実験装置の工作を手伝ってもらったほか、

出向期間中の執筆作業を温かく励ましていただいた。

ここに全ての方の名前を列挙することはできないが、本研究を通じて様々な方々と知り合うことができ、議論や実験を通じて多くの事を学ぶことができた。これらのことは、生涯を通じて、私の財産となると確信している。

最後に、長い間、私を支え励ましてくれた夫に、深く感謝する。

## 引用文献

- [1] Shane Harris, *It Takes a Tragedy*, Government Executive, March 1, 2003
- [2] 外務省 HP, “日本の国際テロ対策協力, 国連及び G8 におけるグローバルなテロ対策協力”, [http://www.mofa.go.jp/mofaj/gaiko/terro/kyoryoku\\_01.html](http://www.mofa.go.jp/mofaj/gaiko/terro/kyoryoku_01.html)
- [3] 国土交通省 航空局;成田国際空港におけるボディスキャナー実証実験の実施について, [http://www.mlit.go.jp/koku/koku\\_fr2\\_000005.html](http://www.mlit.go.jp/koku/koku_fr2_000005.html)
- [4] 米国 Global Terrorism Database, <http://www.start.umd.edu/gtd/>
- [5] 外山智士, 民間航空データベース, [http://www004.upp.so-net.ne.jp/civil\\_aviation/index.htm](http://www004.upp.so-net.ne.jp/civil_aviation/index.htm)
- [6] Recommendations on the Transport of Dangerous Goods - Model Regulations, UNITED NATIONS, New York and Geneva, 2015
- [7] 危険物輸送における安全管理、社団法人 日本化学工業協会 (2009)
- [8] エネルギー物質ハンドブック、社団法人 火薬学会／編 (1999)
- [9] 爆発物探知・CBRNE テロ対策ハンドブック、火薬学会 爆発物探知専門部会編 (2016)
- [10] 井口哲夫、計測と制御 第 45 巻 第 6 号 (2006) 541-546 および名古屋大学 井口研 HP, <http://www3.nucl.nagoya-u.ac.jp/study/jirai/index.html>
- [11] 吉川潔 他、計測と制御 第 45 巻 第 6 号 (2006) 535-540.
- [12] 越光男、ニュースレター「テロ対策のため爆発物検出・処理統合システムの開発」(平成 19 年度成果研究成果) 平成 20 年 3 月
- [13] S. Gray, *Scientific American*, Oct. (2005) 56-59.
- [14] 日立製作所ニュースリリース、2005 年 7 月 20 日  
<http://www.hitachi.co.jp/New/cnews/month/2005/07/0720a.html>
- [15] 近藤淳, *IEICE Fundamentals Review* Vol.6 No.3 (2013) 166-174.
- [16] 小野寺武、三浦則雄、松本清、都甲潔、計測と制御 第 45 巻 第 6 号 (2006) 552-557.
- [17] 安藤喬志、宗宮創、これならわかる NMR、化学同人 (1997)、p.14-15.
- [18] B. H. Suits, A. N. Garroway, J. B. Miller, and K. L. Sauer, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **24** (2003) 123-136.
- [19] 霜田光一、桜井捷海、エレクトロニクスの基礎 (物理学選書 (1))、裳華房 (1983) p.184.
- [20] K. R. Jeffrey and R. L. Armstrong, *Rev. Sci. Instrum.*, **38** (1967) 634-636.
- [21] A. N. Garroway, M. L. Buess, J. B. Miller, B. H. Suits, A. D. Hibbs, G. A. Barrall, R. Matthews, and L. J. Burnett, *IEEE Trans. Geosci. Remote Sensing* **39** (2001)1108-1118.
- [22] J. Shaw, *The NQI Newsletter* **1** (1994) 26-29.
- [23] GE Security, <<http://www.gesecurity.com/>> (2010/10/31 アクセス)



- [24] GE's Shoe Scanner Still Falls Short, TSA Says, Defense Daily, October 11, 2007.
- [25] QR Science, <<http://www.qrsciences.com/index.phtml>> (2010/10/31 アクセス)
- [26] Spinlock, <<http://www.spinlock.com.ar/>> (2010/10/31 アクセス)
- [27] J. Tokita, T. Maruizumi, and Y. Mitsui, Abstract p.115, 32nd Experimental NMR Conference, St Louis MO, 1991.
- [28] K. Hashi, T. Shimizu, H. Itozaki, M. Tachiki, T. Kondo, and K. Kawagishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** (2003) L1481-L1482.
- [29] G. Ota and H. Itozaki, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **30** (2006) 135-140.
- [30] D. F. He, M. Tachiki, and H. Itozaki, *Supercond. Sci. Technol.* **20** (2007) 232-234.
- [31] R. J. Karpowicz and T. B. Brill, *J. Phys. Chem.* **87** (1983) 2109-2112.
- [32] R. M. Deas, M. J. Gaskell, K. Long, N. F. Peirson, M. D. Rowe, and J. A. S. Smith, *Proc. SPIE Soc. Opt. Eng.*, **5415** (2004) 510-520, doi:10.1117/12.545029
- [33] A. G. Landers, T. B. Brill, and R. A. Marino, *J. Phys. Chem.* **85** (1981) 2618-2623, doi: 10.1021/j150618a010
- [34] V. S. Grechishkin, *Zh Strukt Khim*, Vol. **32**, No. 4 (1991) 171-173.
- [35] V. S. Grechishkin, *NATO Sci Ser Math Phys Chem*, **66** (2002) 217-225.
- [36] T. Asaji, H. Tomizawa, and R. Ikeda, *Z. Naturforsch.* **49a** (1994) 253-257.
- [37] K. L. Sauer, B. H. Suits, A. N. Garroway, and J. B. Miller, *Chem Phys Lett*, **342**, 3-4 (2001) 362-368.
- [38] R. J. Trepanier and M.A. Whitehead, *Z. Naturforsch. A*, **41**, 1-2 (1986) 386-391.
- [39] V. S. Grechishkin and N. Y. Sinyavskii, *Usp Fiz Nauk*; **167**, 4 (1997) 413-427.
- [40] A. N. Garroway, M. L. Buess, J. P. Yesinowski, and J. B. Miller, *Proc. SPIE Soc. Opt. Eng.* **2092** (1994) 318-327.
- [41] J. H. Flexman, T. N. Rudakov, P. A. Hayes, N. Shanks, V. T. Mikhaltsevitch, and W. P. Chisholm, in "Detection of bulk explosive (H. Schubert and A. Kuznetsoveds, ed.)", Kluwer Academic Publ. 2004, pp. 113-124.
- [42] S. M. Klainer, T. B. Hirschfeld, and R. A. Marino, in "Fourier Hadamard and Hilbert Transforms in Chemistry (A. G. Marshal, ed.)", Plenum, New York 1982, pp. 147-182.
- [43] H. Y. Carr, *Phys. Rev.* **112** (1958) 1693-1701.
- [44] S. S. Kim, J. R. P. Jayakody, and R. A. Marino, *Z. Naturforsch.* **47a**, (1992) 415-420.
- [45] A. Konnai, N. Odano, and T. Asaji, *Hyperfine Interactions*, **181** (2008) 93-98.
- [46] R. A. Marino, S. M. Klainer, *J. Chem. Phys.* **67**, (1977) 3388-3389.
- [47] V. T. Mikhaltsevitch and T. N. Rudakov, *phys. stat sol. (b)*, **241** (2004) 411-419.
- [48] T. N. Rudakov, V. T. Mikhaltsevitch, J. H. Flexman, P. A. Hayes, and W. P. Chisholm, *Appl. Magn. Reson.* **25** (2004) 467-474.
- [49] T. N. Rudakov, P. A. Hayes, and W. P. Chisholm, *Hyperfine Interactions*, **159** (2004)

131-136.

- [50] T. N. Rudakov, V. T. Mikhaltsevitch, P. A. Hayes, and W. P. Chisholm, *Chem. Phys. Lett.* **387** (2004) 405-409.
- [51] A. Konnai and T. Asaji, *Applied Magnetic Resonance*, **47** (2016) 1047-055.
- [52] A. J. Blauch, J. L. Schiano, and M. D. Ginsberg, *J. Magn. Reson.* **139**, 139–151 (1999).
- [53] 近内亜紀子、火薬学会 2007 年度年会講演要旨集、47-48.
- [54] G. Ota and H. Itozaki, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **33** (2008) 36-40.
- [55] A. Konnai, T. Asaji, H. Nohmi, and N. Odano, *Sci. Tech. of Energetic Materials*, **70** (2009) 55-61.
- [56] H. Itozaki and G. Ota, *Int. J. Smart Sensing and Intelligent Systems*, **1** (2008) 705-715.
- [57] T. Maruizumi, Y. Yajima, and Y. Mitsui, U. S. Patent 5,168,224, 1992.
- [58] V.T. Mikhaltsevitch and A. V. Beliakov, *Solid State Commun.* **138** (2006) 409-411.
- [59] J. Luznik, J. Pirnat, V. Jazbinsek, T. Apih, R. Blinc, J. Seliger, and Z. Trontelj, *J. Appl. Physics* **102** (2007) 084903/1-084903/7.
- [60] S. K. Lee, K. L. Sauer, S. J. Seltzer, O. Alem, and M.V. Romalis, *Appl. Phys. Lett.* **89**, (2006) 214106.