

1 編 NMR

NMR 総論	3
--------------	---

1 NMR の基礎

1.1 NMR の原理	7
1.1.1 自由スピンの NMR	7
1.1.2 巨視的磁化	10
1.1.3 回転座標系	11
1.1.4 ブロッフ方程式	13
1.2 内部相互作用	14
1.2.1 化学シフト相互作用	15
1.2.2 スピン-スピン相互作用	16
1.2.3 磁気双極子相互作用	17
1.2.4 核四極子相互作用	19
1.2.5 相互作用テンソルの座標変換	21
1.3 緩和と核オーバーハウザー効果	24
1.3.1 緩和の重要性	24
1.3.2 緩和のメカニズム	25
1.3.3 異種核 2 スピン系における遷移確率および緩和速度	25
1.3.4 緩和速度と感度および分解能の関係	27
1.3.5 核オーバーハウザー効果 (NOE)	30
1.4 フーリエ変換 NMR	32
1.4.1 パルスに対する磁化の応答	32
1.4.2 1次元および2次元フーリエ変換	35
1.5 核スピン系のダイナミクス	40

1.5.1	スピン角運動量	40
1.5.2	核スピン角運動量の時間展開	43
1.5.3	密度演算子	47
1.5.4	直積演算子	53
1.5.5	直積演算子による異種核間でのコヒーレンス移動の表現	57
1.5.6	多量子コヒーレンス	61
1.5.7	多量子コヒーレンスの検出	65

2 NMR の実際

2.1	NMR 装置の構成	71
2.1.1	送信機	72
2.1.2	受信機	72
2.1.3	T/R スイッチ	73
2.1.4	プローブ	74
2.1.5	超伝導磁石	75
2.2	試料および測定の前準備	77
2.2.1	溶液試料の前準備	77
2.2.2	固体試料の前準備	82
2.2.3	装置の調整および安定化	84
2.3	FID のサンプリングとデータ処理	87
2.3.1	FID のサンプリング	87
2.3.2	サンプリング定理とスペクトルの折返し	89
2.3.3	離散的フーリエ変換	93
2.3.4	デジタル分解能	94
2.3.5	アポダイゼーション, ウィンドウ関数, ゼロフィリング	95
2.3.6	位相補正, ベースライン補正	98
2.3.7	純吸収 2 次元スペクトル	100
2.3.8	2 次元スペクトルにおけるノイズとアーティファクト	103
2.4	基本的な測定(溶液)	106
2.4.1	単一パルスによる ^1H スペクトルの観測	106
2.4.2	^1H デカップリング下での ^{13}C スペクトルの観測	111
2.4.3	NOE による ^{13}C スペクトルの観測	113
2.4.4	INEPT による ^{13}C スペクトルの観測	115
2.4.5	多核スペクトルの観測	119
2.4.6	反転回復法による T_1 測定	124

2.4.7	スピネコーによる T_2 測定	126
2.5	基本的な測定(固体)	128
2.5.1	固体における ^1H FID の観測	128
2.5.2	交差分極(CP)による固体 ^{13}C NMR スペクトルの観測	130
2.5.3	マジック角度回転(MAS)	134
2.5.4	CPMAS 法による固体 ^{13}C スペクトルの観測	138
2.5.5	固体 ^{13}C T_1 の測定	141

3 溶液における各種 2 次元 NMR 法

3.1	同種核相関	145
3.1.1	COSY	145
3.1.2	DQF-COSY	151
3.1.3	TQF-COSY	154
3.1.4	E. COSY	155
3.1.5	TOCSY	157
3.1.6	INADEQUATE	162
3.2	異種核相関	162
3.2.1	HETCOR	162
3.2.2	COLOC	165
3.2.3	HMQC	169
3.2.4	HSQC	172
3.2.5	CT-HSQC	176
3.2.6	SE-HSQC	178
3.2.7	HMBC	181
3.2.8	relayed HSQC	183
3.2.9	X, Y 相関スペクトル法(三重共鳴法)	186
3.3	NOE その他	193
3.3.1	NOESY	193
3.3.2	ROESY	201
3.3.3	TROSY	205

4 各種固体 NMR

4.1	高分解能 NMR と NQR	209
4.1.1	^{13}C 高分解能 NMR の発展	209

4.1.2	^1H 高分解能 NMR	213
4.1.3	四極子核の高分解能 NMR	216
4.1.4	核四重極共鳴 (NQR)	222
4.2	MAS 下での異方性相互作用の復活	227
4.2.1	化学シフト異方性	227
4.2.2	^{13}C - ^{13}C 双極子相互作用	230
4.2.3	^{13}C - ^{15}N 双極子相互作用	234
4.2.4	^{13}C - ^1H (^{15}N - ^1H) 双極子相互作用	237
4.3	2次元等方化学シフト相関	241
4.3.1	^{13}C - ^{13}C	241
4.3.2	^{13}C - ^1H (^{15}N - ^1H)	245
4.3.3	^{13}C - ^{15}N	248
4.4	2次元異方性相関	251
4.4.1	同種核相関	251
4.4.2	異種核相関	254

5 NMR の応用

5.1	合成高分子	257
5.1.1	溶液高分子	258
5.1.2	ソフト高分子	261
5.1.3	固体高分子	274
5.2	生体高分子(溶液)	287
5.2.1	タンパク質	287
5.2.2	核 酸	305
5.3	生体高分子(固体)	329
5.3.1	粉末試料	329
5.3.2	配向試料	339
5.4	無機物質	348
5.4.1	アルミノケイ酸塩を中心とした無機系材料	348
5.4.2	銅酸化物高温超伝導体および関連物質	364
5.5	分子運動の検出	378
5.5.1	各種の分子運動	378
5.5.2	分子運動が NMR に及ぼす影響	379
5.5.3	各種の方法	381

6 NMR イメージング

6.1 基本原理	391
6.1.1 フーリエイメージング	391
6.1.2 プロジェクション法	392
6.2 装置	393
6.2.1 磁石	393
6.2.2 勾配コイル	394
6.2.3 RF コイル	396
6.2.4 スペクトロメータ	396
6.3 撮像方法	397
6.3.1 基本的撮像法	397
6.3.2 高速撮像法	398
6.3.3 撮像法の比較	401
6.4 適用例	402
6.4.1 MR マイクロスコーピー	403
6.4.2 流れのイメージング	404

2 編 ESR

ESR 総論	409
--------	-----

7 ESR の基礎

7.1 ESR の基礎	415
7.1.1 電子の磁気モーメントと ESR のスピンハミルトニアン	416
7.1.2 マイクロ波の定常状態共鳴吸収と電子スピン緩和現象	423
7.2 定常状態の ESR 測定	427
7.2.1 定常状態測定法と装置の概略	427
7.2.2 マイクロ波回路系	434
7.2.3 ESR の測定方法	435
7.3 ESR スペクトルの解析	438
7.3.1 はじめに	438

7.3.2	スピンハミルトニアンの基本概念	438
7.3.3	スピンハミルトニアン行列要素	440
7.3.4	固有共鳴磁場法	442
7.3.5	遷移確率と遷移強度	445
7.3.6	線 形	447
7.3.7	スペクトルシミュレーション	449
7.4	磁氣的パラメータの理論計算	451
7.4.1	磁氣的パラメータの量子化学的評価	451
7.4.2	多電子系の Breit-Pauli ハミルトニアン	452
7.4.3	ESR に関する磁氣的パラメータの計算	454
7.4.4	Gaussian 03 による磁氣的パラメータの計算	457
7.4.5	微細構造 (D) テンソルの量子化学計算	463

8 各種 ESR

8.1	時間分解 ESR 法	469
8.1.1	はじめに	469
8.1.2	時間分解 ESR 法とその特徴	470
8.1.3	スピン分極機構	473
8.1.4	ESR 信号の時間変化	480
8.1.5	実験上の注意点	482
8.1.6	測定例	483
8.2	パルス ESR	489
8.2.1	はじめに	489
8.2.2	装 置	490
8.2.3	電子スピネコー核変調効果 (ESEEM)	493
8.2.4	時間分解 FT-ESR	498
8.2.5	過渡的章動法	498
8.2.6	ラジカル間の距離測定	500
8.2.7	スペクトル推定法	501
8.3	高周波 ESR	503
8.3.1	高周波 ESR の特徴	503
8.3.2	装 置	504
8.3.3	測定例	506
8.4	電子-核二重共鳴 (ENDOR)	508
8.4.1	ENDOR スペクトル	508

8.4.2 測定例	509
-----------	-----

9 ESR の生物への利用

9.1 はじめに	513
9.1.1 試料の取扱い	514
9.1.2 酸素の ESR への効果	514
9.1.3 ESR 観測法	514
9.2 ラジカルの ESR	515
9.2.1 スピンラベル法	515
9.2.2 活性酸素とスピントラップ	519
9.2.3 選択的ラベルによる距離測定	521
9.3 遷移金属酵素	523
9.3.1 ヘム鉄タンパク質	523
9.3.2 非ヘム鉄タンパク質	527
9.3.3 銅キノン酸化酵素	528
9.4 高等植物の光合成	529
9.4.1 最初の ESR 信号	531
9.4.2 水分解系の ESR 信号	533
9.4.3 パルス EPR の構造研究への利用	534