

第1章 序論

1.1 核磁気モーメントの発見

核磁気共鳴 (nuclear magnetic resonance, NMR) が初めて観測されたのは 1945 年であるから半世紀以上も前である。最初の発見から 1960 年代前半まで, NMR に関する多くの論文が Physical Review 等の物理学関係の雑誌に掲載された。1960 年代後半になって NMR は物理学者の興味の対象から離れ, “NMR はもう死んだ” とまでささやかれた[1]。しかし, その後, NMR は物質の構造や性質を調べるための極めて有効な研究手段として発展し, 物理学, 化学, 生物学, 医学などの広い分野で応用されている。1993 年のノーベル化学賞が FT-NMR と 2 次元 NMR の業績でスイス連邦工科大学の Ernst に贈られたことは, NMR の有用性が広く認められたことを物語っている。NMR は原子核の磁気双極子が示す振舞いであるが, その発展の歴史を振り返ってみよう。

電子が固有の角運動と磁気モーメントを持つことを発見したのは, Stern (1943 年ノーベル物理学賞) と Gerlach で, 1921 年から 1924 年にかけてのことである[2,3]。銀の蒸気の原子ビームが空間的に均一でない, 勾配のある磁場の中を通過すると 2 つに分かれることを見出した。磁場勾配中で, 磁気モーメントを持った粒子は磁場の大きな方向に力を受けるので, ビームは曲げられる。銀の原子ビームを勾配のある磁場中を通すと, 検出用乾板の蒸着スポットの位置がずれるのを見出したのである。

電子と同様に原子核も磁気モーメントを持つことは, 1924 年に Pauli (1945 年ノーベル物理学賞) によって初めて示唆された[4]。彼は, 原子スペクトルの微細な分裂 (超微細分裂) を説明するために, 原子核が磁気モーメントを持たなければならないと考えた。

その後 1936 年, Gorter は, LiF 結晶の ${}^7\text{Li}$ の共鳴とカリみょうばん結晶の ${}^1\text{H}$ の共鳴を熱測定によって検出しようとした。しかし, 試みは失敗した[5]。最初の NMR の発見は, 1939 年に Rabi (1944 年ノーベル物理学賞) らによってなされた[6]。彼らは, Stern-Gerlach の実験に工夫を加えた。LiCl, LiF, NaF, Li_2 の結晶を蒸発させ気体にして分子ビームを作り, ビームの途中で ${}^6\text{Li}$, ${}^7\text{Li}$, ${}^{19}\text{F}$ などの原子核にラジオ波を与えて, 共鳴が起こった時の変化を検出するのに成功した。

Gorter と Broer は気体ではなく固体について NMR 信号を検出することにこだわり, 1942 年, 再び LiCl と KF を用い実験をおこなった。吸収にともなって現れる高周波帯

磁率のジャンプを検出しようと試みたが、これも失敗した[7]。今考えてみると、失敗の原因は Li の長い緩和時間に帰せられる。

1.2 NMR の発見と分子運動

1946 年の初めになって、MIT (アメリカ東海岸) の Purcell ら[8]が固体パラフィン、Stanford 大学 (西海岸) の Bloch ら[9]が水を試料として、同時にしかも独立に、 ^1H の NMR 信号を観測するのに成功した (2 人とも 1952 年ノーベル物理学賞)。これが現在の NMR の原型である。Purcell らの論文は Phys. Rev.誌に速報として発表された。受理の日付は 1945 年 12 月 24 日クリスマスイブになっている。一方、Bloch らの論文は同じく Phys. Rev.誌の翌月号に掲載された。わずか 31 行の速報で、受理の日付は 1 月 29 日である。Purcell らの論文の題名は「固体中での核磁気能率による共鳴吸収」であり、Bloch らの論文名は極めて簡単で、「核誘導」(Nuclear Induction) というものである。Purcell らが共鳴にともなうラジオ波の吸収を観測したのに対し、Bloch らは放射を観測した。時を同じくして異なる 2 つのグループが NMR を異なる 2 つの方法で観測したことは興味深い。現在の FT-NMR は Bloch の方法に基づいている。Purcell らの論文題名は、固体で検出したことを強調するために *solid* という文字がイタリックになっている。Bloch ら Purcell らが気体ではなく、Gorter がこだわった凝集体で NMR の観測に成功したことの意義は大きい。

同じ年の 1946 年の Phys. Rev.誌 10 月号に Bloch は速報と同じ題名の論文と、実験方法を記述した論文を full paper として 2 編続けて発表した[10]。これらの論文でプロッホ方程式が登場し、 T_1 、 T_2 の緩和時間がそれぞれ縦緩和、横緩和時間として記述されている。Bloembergen, Purcell と Pound らは 1948 年に Phys. Rev.誌に full paper を書いた[11]。いわゆる BPP の論文である (Bloembergen はその後レーザー分光學で 1981 年ノーベル物理学賞)。彼らは水の T_1 、 T_2 を分子機構に基づいて考察した。すなわち、磁気緩和現象を双極子-双極子相互作用が分子運動によって揺らぐために起こる遷移と考えて、水の T_1 、 T_2 の温度依存性を見事に説明した。彼らは T_1 、 T_2 を、スピナー格子緩和時間、スピナー-スピン緩和時間と呼んだ。ちなみに、彼らが導いた T_1 の式に現れる係数に誤りがある。

1948 年には、Pake が石膏中の結晶水の NMR スペクトルを観測した[12]。現在 Pake doublet と言われているいわゆる不動格子(rigid lattice)で観測される水の二重線から、水の 2 個のプロトン間距離を正確に求めた。

固体における分子運動が NMR で調べられることは、1947 年に Alpert がゴムで示し

た[13]いわゆる motional narrowing の現象である .1950 年になって Gutowsky と Pake[14] が NMR 共鳴線の線幅の温度依存性を詳しく調べ、固体中で起こる束縛回転を NMR で研究した .

BPP 理論を発展させた久保-富田(Kubo - Tomita)の理論[15]が 1954 年、Redfield の理論 [16]が 1957 年に発表され、液体についての緩和理論はほとんど完成したとあってよい . Redfield は回転系の緩和の実験と理論[17]を 1955 年に報告している . パルス NMR では Torrey[18]がパルス印加中の過渡現象を観測したのが最初である . パルス後に現れる FID は 1950 年 Hahn によって初めて観測された[19] . 彼は時間間隔 t_0 はなれて 2 つのパルスを連続的に加えると、オシロスコープ上にはこの 2 つのパルスの後のみならず、第 3 の信号が第 2 のパルスから t_0 のところに現れることを見出した . これをスピンエコー (spin echo)と呼んだ .

1.3 高分解能 NMR の登場と分子構造解析

同じ核でも化合物によって共鳴周波数がわずかに異なることに最初に気づいたのは Knight で、彼は ^{63}Cu の共鳴周波数が金属 Cu と非金属の CuCl で異なり、金属 Cu は CuCl より 230ppm も低磁場に現れることを見出した (Knight shift) [20] . その翌年 1950 年には、Proctor と Yu (^{14}N) [21]、Dickinson (^{19}F) [22]、Lindstrom (^1H) [23]、Thomas (^1H) [24]らが相次いで非金属の色々な化合物においても共鳴周波数が異なることを見出し、化学シフトと名付けた . 1951 年には Arnold らがエチルアルコールの 3 本線を初めて観測している[25] .

1951 年に Proctor と Yu は SbF_6 の ^{121}Sb の共鳴が等しい間隔の 5 本に分かれていることに気づいた[26] . すぐに、Gutowsky と McCall は、5 本ではなくさらに両側に小さな 2 本があり、合計 7 本が 1:6:15:20:15:6:1 の強度比で現れていることを見出した[27] . このようなスペクトルの分裂を分子運動で説明しようとした論文も現れたが[28]、Gutowsky ら[29]と Hahn と Maxwell[30]は、2 つの核の間にスピン演算子の積の形で表される間接相互作用が存在すると仮定することによって現象論的に説明できることを示した . ここで、 J 結合という言葉が初めて用いられている . 色々なスピン系についてスペクトルの計算がなされ、実測したスペクトルとの比較が行われた . その極めつけは、1956 年に報告された 30MHz でのエチルアルコールのスペクトルで、摂動計算で求めたスペクトルと見事な一致を示した[31] . それより前、Anderson と Arnold はサンプルをスピニングすると分解能が上がることを見出し、水の信号の線幅を 1.7 ミリガウス ($1.7 \times 10^{-7}\text{T}$) から 0.1 ミリガウス ($1 \times 10^{-8}\text{T}$) に狭くすることができた[32] .

化学シフトと J 結合を核と電子の相互作用から求める計算が1950年代前半にRamseyによってなされている[33]。

二重共鳴(デカップリング)がスペクトルに及ぼす効果についての最初の報告は1954年にBlochによってなされた[34]。その後直ちに、詳しい理論と実験がBloomとShooleryによって報告された[35]。1956年にはAndersonが二重共鳴の方法を色々な化合物に応用した[36]。空間的に近い距離にある2つの核の間に現れるNOEが複雑な化合物のスペクトルの帰属に利用されたのは少し遅れて1963年に入ってからである[37]。

これまで述べたように、NMRが分子構造の決定に有用であることは1950年代中頃にほとんど明らかになったといつてよい。この頃市販のNMR装置が現れ、化学者が自由にスペクトルを測定できるようになった。そして、NMRは物理学者の手から有機化学者の手に移った。1961年には周波数も100MHzに達している。1958年頃からNMRについての教科書が多く書かれている[38-44]。

1.4 超伝導磁石とFT-NMRの登場

超伝導磁石を用いた220MHzのNMRが初めて現れたのは、1966年のことである。数年後には300MHzNMRが現れ、その後急速に磁場が上昇した。現在、市販の装置で得られる最高の磁場は18.78Tで ^1H の共鳴周波数でいうと800MHzである。NMRのS/Nは周波数の $3/2$ 乗に比例するので、周波数が100MHzから800MHzになったことによってS/Nは22倍よくなる。分解能は単純に周波数に比例するとすれば8倍向上する。また、高磁場ではスペクトルが単純になるので、解析が容易になる利点もある。

超伝導磁石を用いたNMRが現れたのと時を同じにして、パルスで励起しその後のFIDをフーリエ変換(FT)によってNMRスペクトルを得ようとする試みが、当時バリアンにいた物理化学者ErnstとAndersonによって初めてなされた。彼らは、従来のCW(continuous wave)法に比べ、フーリエ変換に要する計算時間を無視すれば、S/Nが10倍以上もよくなることを理論的にも実験的にも示した[45]。FT-NMRの利点が認識されるまでに2、3年かかっている。従来のCW法はリアルタイムでプロトンのスペクトルが得られるのに対して、FT-NMRでは、スペクトルを得るためにコンピュータで計算しなければならず、それにかかなりの時間を要したので、すぐには注目されなかった。しかし、天然存在比での ^{13}C -NMRの測定で威力を発揮することがわかってから爆発的に発展した。しかも、この方法でそれぞれのピークの緩和時間が測定できるようになったことは画期的なことである[46]。1971年にはFT-NMR装置が市販されている。また、Farrar-Beckerの教科書[47]が出たのも1971年である。

このような急激な発展は、高速フーリエ変換のアルゴリズムの開発[48]、コンピュータハードウェアの急速な発展によってもたらされたものであり、FT-NMRによりCW法よりも少量の試料で迅速に測定できるようになった。現在ではほとんどの市販の装置はFT-NMRになっている。超伝導磁石による周波数の上昇とパルス FT-NMRによって、100MHz CW-NMR時代に比べて600MHz FT-NMRでは感度が数百倍に向上している。そのため、生化学者もNMRを使い始めた。あるいは、“NMR Spectroscopist”が生化学の分野に進出した。

1.5 2次元 NMR

パルス FT-NMRは単に感度の増加をもたらしただけではない。2次元(多次元)NMRという新しい方法を可能にした。Ernstによる2次元NMRの最初の報告は1975年に出されたが、それは2次元イメージングについてのものである[49]。その翌年、すなわちErnstがFT-NMRを発表して10年後に、2次元NMRの詳細な論文が発表された[50]。1980年代に入ってから500MHz NMRの普及とともに急速に発展し、様々な2次元NMR[51]が出現した。*J*分解、COSY、NOESY、ROESY、E.COSY、TOCSY(HOHAHA)、HMQC、HMBC、HSQC、INADEQUATE等数えきれないほどの2次元NMRが提案されている。

Wüthrichらは、COSYおよびNOESY等の2次元NMRによりタンパク質の立体構造決定が可能なることを示した。この業績により2002年度のノーベル化学賞を受賞した。タンパク質のアミノ酸配列(1次構造)がわかっているならば、sequence-specific assignmentという方法によりスペクトルを個々のアミノ酸のプロトンに帰属し、NOEの情報をもとにしてdistance geometryといふアルゴリズムにより立体構造を決める。2次元NMRは分子量1万前後のタンパク質の立体構造研究[52]に大きな貢献を果たした。超伝導NMRと2次元NMRの出現によって生化学の分野での応用が益々広がった。

ビニル高分子の立体規則性に依存するピークの新規な帰属に2次元NMRを初めて利用したのは1984年Gippertらである[53]。さらに ^{13}C の帰属にまで利用され、高分子の微細構造の研究[54]に大きな貢献を果たしている。

コンピュータの性能の向上とともに3次元、4次元と拡張されるのは当然の成り行きであった。1987年には ^1H の3次元NMR(NOESY-COSY)[55]が報告され、翌年には ^{13}C - ^1H の2次元と ^1H - ^1H の2次元を組み合わせた異種核3次元NMR[56]が現れた。更に、 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{15}N の3核を同時に共鳴させて観測する4次元NMR[57]にまで発展している。今後、何次元NMRまで現実に利用されるかは、コンピュータの高速化、小型

で高速にアクセスできるメモリーの開発,多次元スペクトルの簡便な可視化のアルゴリズムの開発とともに NMR 感度の向上にかかっている。

1.6 NMR イメージング

X 線 CT のように, NMR が医療に有用である可能性についてはすでに 1972 年に Damarian よって指摘されている[58]。Lauterbur は 1973 年に磁場勾配を用いた 2 次元的な NMR 画像を発表した[59]。2003 年, その業績でノーベル賞を受賞した。同じ頃, 安部らも磁場焦点法によるイメージングを報告している[60]。この分野には多くの物理学者や電気, 機械の技術者が参加して測定法の開発に当たっており, NMR による画像は病気の診断になくてはならないものとなっている。現在, MRI (magnetic resonance imaging) の技術は大変進んでおり, 分析手段としての NMR はその恩恵を受けるところ大である。たとえば PFG (pulse field gradient) 2 次元 NMR がその良い例である[61]。

1.7 固体 NMR

NMR は最初に固体で観測され, 固体の構造, 物性を研究する手段として用いられてきた。現在では固体状態でも溶液のような ^{13}C 高分解能スペクトルが簡便に観測できるようになり, 化学分析手段として広く利用されている。いわゆる CP/MAS 法であり, これは S/N を上げるための方法と, 線幅を狭くするための方法の組み合わせである。

分子運動によって線幅が減少することに気づいてすぐ, 試料を回転することによって線幅を狭くする試みがなされた[62]。回転軸を磁場に対して $54^{\circ}44'$ (magic angle) 傾けると, 最も効果的に双極子相互作用を取り除くことができる[63]。これが MAS (magic angle sample spinning) の最初である。

CP (cross polarization, 交差分極) は Hartmann と Hahn[64]に始まる。彼らは, 回転系での二重共鳴という論文で, 回転系におけるラーモア周波数を 2 つのスピンの系で同じにすると, 双極子相互作用によって, 2 つのスピンの間で分極 (磁化) の交換 (CP) が起こることを示した。 ^1H と ^{13}C が双極子相互作用している固体で, CP により ^1H の大きな磁化を ^{13}C へ移すことが可能である。Waugh らは, この方法で ^{13}C の磁化を 4 倍大きくしてから, ^1H - ^{13}C の双極子相互作用を ^1H 照射によるスピンドカップリングで消去することによって, アダマンタンのシャープな ^{13}C 高分解能スペクトルを得るのに成功した[65]。

Schaefer らはこれら 2 つの方法を組み合わせた[66]。これが現在の CP/MAS - DD 法で

ある．双極子—双極子相互作用は MAS と DD (dipolar decoupling) の 2 つの方法で消去される．また，化学シフトの異方性は MAS によって消える．

試料を回転させることによって双極子相互作用を消去する方法に対して，Waugh らは，多重パルスを用いてスピンを x, y, z 方向に次々と倒し，三方向に等しい時間滞在させることによって平均としてスピスが静磁場に対して magic angle になるようにして双極子相互作用を消去する方法を考案した (coherent averaging 法) [67]．この方法によって $C_6H_6CF_3$ でぬらした CaF_2 の ^{19}F のスペクトルを観測して，2 つのスペクトルを分離して観測している．

マジックアングル回転と多重パルス法を組み合わせると質のよい 1H の固体高分解能 NMR スペクトルを得ることに Maciel らは成功した [68]．CRAMPS (combined rotation and multiple-pulse spectroscopy) と呼ばれるこの方法は今後装置の改良が重ねられて益々盛んに利用されるようになるであろう．

^{23}Na ($I=3/2$) や ^{17}O ($I=5/2$) などのスピスが半整数で $3/2$ 以上の核では，2 次の四重極相互作用があり magic-angle sample spinning ではこれを消去することができない．これを解決するのに 2 つの方法がある．1 つは DAS (dynamic angle spinning) と呼ばれるもので [69]，回転軸を 37.4° にして $t_1/2$ の間 FID を取り込み，次に回転軸を 79.2° で $t_1/2 + t_2$ の間 FID を取り込む．2 つの角度をスイッチングする間は磁化を Z 方向に向けておく．2 次元フーリエ変換後の ω_1 軸に 2 次の四重極相互作用による広がりのないスペクトルが得られる．もう 1 つの方法は DOR (double rotation) [70] と呼ばれるもので，試料を 2 つの異なる軸の周りに回転させながら FID を取り込む．1 つの軸は静磁場とマジックアングル，もう一方を 30.55° にすることによって，1 次，2 次とも消去することができる．このような固体 NMR は無機化学の分野で有効に利用されている．

1.8 その他

ゼロ磁場 NMR，ニューテーション NMR，オーバートーン NMR，SQUID，NQR，固体の 2 次元，3 次元 NMR 等ここでは触れられなかった多くの NMR が残っている．多量子 NMR を利用してクラスターの大きさを知る，超微粒子の NMR で表面を観測する等様々なことが試みられている．

この本でこのような多彩な NMR のすべてを網羅することは筆者の能力を超えているので，ここでは溶液の高分解能 NMR を中心に最も基礎的なことを取り上げることにする．NMR に関して多くの著書が出されているので参考にしてもらいたい．

文献

- 1) M. Mehring, "High Resolution NMR Spectroscopy in Solids", NMR Basic Principles and Progress **11**(1976), eds. P. Diehl, E. Fluch, and R. Kosfeld, Springer-Verlag, Berlin.
- 2) O. Stern, *Z. Phys.* **7**, 249(1921).
- 3) W. Gerlach and O. Stern, *Ann. Phys. Leipzig* **74**, 673(1924).
- 4) W. Pauli, *Naturwiss.* **12**, 741(1924).
- 5) C. J. Gorter, *Physica* **3**, 995(1936).
- 6) I. I. Rabi, S. Millman, P. Kusch, and J. R. Zacharias, *Phys. Rev.* **55**, 526(1939).
- 7) C. J. Gorter and L. F. J. Broer, *Physica* **9**, 591(1942).
- 8) E. M. Purcell, H. C. Torrey, and R. V. Pound, *Phys. Rev.* **69**, 37(1946).
- 9) F. Bloch, W. W. Hansen, and M. Packard, *Phys. Rev.* **69**, 127(1946).
- 10) F. Bloch, *Phys. Rev.* **70**, 460(1946); F. Bloch, W. W. Hansen, and M. Packard, *Phys. Rev.* **70**, 474(1946).
- 11) N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R. V. Pound, *Phys. Rev.* **73**, 679(1948).
- 12) G. E. Pake, *J. Chem. Phys.* **16**, 327(1948).
- 13) N. L. Alpert, *Phys. Rev.* **72**, 637(1947).
- 14) H. S. Gutowsky and G. E. Pake, *J. Phys. Chem.* **18**, 162(1950).
- 15) R. Kubo and K. Tomita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **9**, 888(1954).
- 16) A. G. Redfield, *IBM J. Res. Develop.* **1**, 19(1957).
- 17) A. G. Redfield, *Phys. Rev.* **98**, 1787(1955).
- 18) H. C. Torrey, *Phys. Rev.* **76**, 1059(1949).
- 19) E. L. Hahn, *Phys. Rev.* **80**, 580(1950).
- 20) W. D. Knight, *Phys. Rev.* **76**, 1259(1949).
- 21) W. G. Proctor and F. C. Yu, *Phys. Rev.* **77**, 717(1950).
- 22) W. C. Dickinson, *Phys. Rev.* **77**, 736(1950).
- 23) G. Lindstrom, *Phys. Rev.* **78**, 1817(1950).
- 24) H. A. Thomas, *Phys. Rev.* **80**, 901(1950).
- 25) J. T. Arnold, S. S. Dharmatti, and M. E. Packard, *J. Chem. Phys.* **19**, 507(1951).
- 26) W. G. Proctor and F. C. Yu, *Phys. Rev.* **81**, 20(1951).
- 27) H. S. Gutowsky and D. W. McCall, *Phys. Rev.* **82**, 748(1951).
- 28) E. R. Andrew, *Phys. Rev.* **82**, 443(1951).
- 29) H. S. Gutowsky, D. W. McCall, and C. P. Slichter, *J. Chem. Phys.* **21**, 279(1953).

- 30) E. L. Hahn and D. E. Maxwell, *Phys. Rev.* **88**, 1070(1952).
- 31) J. T. Arnold, *Phys. Rev.* **102**, 136, (1956).
- 32) H. L. Anderson and J. T. Arnold, *Phys. Rev.* **94**, 497(1954).
- 33) N. F. Ramsey, *Phys. Rev.* **78**, 699(1950); *ibid.* **86**, 243(1952); *ibid.* **91**, 303(1953).
- 34) F. Bloch, *Phys. Rev.* **93**, 944(1954).
- 35) A. L. Bloom and J. Shoolery, *Phys. Rev.* **97**, 1261(1955).
- 36) W. A. Anderson, *Phys. Rev.* **102**, 151(1956).
- 37) R. Kaiser, *J. Chem. Phys.* **39**, 2435(1963).
- 38) E. R. Andrew, "Nuclear Magnetic Resonance", Cambridge University Press, Cambridge, 1958.
- 39) J. Pople, W. G. Schneider, and H.J Bernstein, "High-resolution Magnetic Resonance", McGraw-Hill, New York, 1959.
- 40) A. Abragam, "The Principles of Nuclear Magnetism", Clarendon Press, Oxford, 1961. 富田和久, 田中基之訳, "核の磁性", 上, 下. 吉岡書店, 京都, 1964.
- 41) 藤原鎮男, 中川直哉, 清水博, "高分解能核磁気共鳴 化学への応用", 丸善, 東京, 1962.
- 42) C. P. Slichter, "Principles of Magnetic Resonance", Harper & Row, New York, 1963. Second revised and expanded edition, Springer-Verlag, Berlin, 1978.
- 43) J. W. Emsley, J. Feeney, and L. H. Sutcliffe, "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Vol.1 and 2, Pergamon Press, Oxford, 1965.
- 44) 中川直哉, "NMR スペクトルの解釈", 共立出版, 東京, 1966.
- 45) R. R. Ernst and W. A. Anderson, *Rev. Sci. Instr.* **37**, 93(1966).
- 46) R. L. Vold, J. S. Waugh, M. P. Klein, and D. E. Phelps, *J. Chem. Phys.* **48**, 3831(1968); R. Freeman and H. D. W. Hill, *J. Chem. Phys.* **54**, 3367(1971).
- 47) T. C. Farrar and E. D. Becker, "Pulse and Fourier Transform NMR", Academic Press, New York, 1971. 赤坂一之, 井元敏明訳"パルスおよびフーリエ変換 NMR"吉岡書店, 京都, 1976.
- 48) J. W. Cooley and J. W. Tukey, *Math. Comput.* **19**, 297(1965).
- 49) A. Kumar, D. Welti and R. R. Ernst, *Naturwiss.* **62**, 34(1975); A. Kumar, D. Welti, and R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **18**, 69(1975).
- 50) W. P. Aue, E. Bartholdi, and R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **64**, 2229(1976).
- 51) R. R. Ernst, G. Bodenhausen, and A. Wokaun, "Principles of Nuclear Magnetic Resonance

- in One and Two Dimensions”, Clarendon Press, Oxford, 1987.
- 52) K. Wüthrich, ”NMR of Proteins and Nucleic Acids”, John Wiley & Sons, New York, 1986.
荒田洋治, 甲斐荘正恒訳, “生体物質の NMR”, 東京化学同人, 東京, 1979.
- 53) G. P. Gippert and L. R. Brown, *Polym. Bull.* **11**, 585(1984).
- 54) F. A. Bovey, ”Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy”, Academic Press, New York, 1988.
- 55) C. Griesinger, O. W. Sørensen, and R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **73**, 574(1987); G. W. Vuister and R. Boelens, *J. Magn. Reson.* **73**, 328(1987).
- 56) S. W. Fesik and E. R. Zuiderweg, *J. Magn. Reson.* **78**, 588(1988).
- 57) L. E. Kay, G. M. Clore, A. Bax, A. Gronenborn, *Science* **249**, 411(1990).
- 58) R. Damadian, *U.S. Patent* 3.789.832, filed March 17, 1972.
- 59) P. C. Lauterbur, *Nature* **242**, 190(1973).
- 60) Z. Abe, K. Tanaka, *US Patent* 3932805, filed 9 August, 1973; 山本悦治, 山田芳文, 安部善右衛門, 応用電気研究所報告 **29**, 213(1978).
- 61) R. E. Hurd and B. K. John, *J. Magn. Reson.* **91**, 648(1991).
- 62) E. R. Andrew, A. Bradbury, and R. G. Eades, *Nature* **182**, 1659(1958).
- 63) E. R. Andrew, *Arch. Sci. (Geneva)* **12**, 103(1959); I. J. Lowe, *Phys. Rev. Lett.* **2**, 285(1959).
- 64) S. R. Hartmann and E. L. Hahn, *Phys. Rev.* **128**, 2042(1962).
- 65) A. Pines, M. G. Gibby, and J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.* **56**, 1776(1972).
- 66) J. Schaefer and E. O. Stejskal, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1031(1976).
- 67) J. S. Waugh, C. H. Wang, L. M. Huber, and R. L. Vold, *J. Chem. Phys.* **48**, 662(1968); J. S. Waugh, L. M. Huber, and U. Haeberlen, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 180(1968); U. Haeberlen and J. S. Waugh, *Phys. Rev.* **175**, 453(1968).
- 68) C. E. Bronnimann, I. -S. Chuang, and G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 1562(1987); G. E. Maciel, C. E. Bronnimann, and B. L. Hawkins, *Adv. Magn. Reson.* **14**, 125(1990).
- 69) A. Bax, N. M. Szeverenyi, and G. E. Maciel, *J. Magn. Reson.* **52**, 147(1983); T. Terao, H. Miura, and A. Saika, *J. Chem. Phys.* **85**, 3816(1986).
- 70) B. F. Chmelka, K. T. Mueller, A. Pines, J. Stebbins, Y. Wu, and J. W. Zwanziger, *Nature* **339**, 42(1989).

NMR の参考書 (欧文)

- 1) E. R. Andrew, “Nuclear Magnetic Resonance”, Cambridge University Press, Cambridge,

1958.

2) J. Pople, W. G. Schneider, and H.J Bernstein, "High-resolution Magnetic Resonance", McGraw-Hill, New York, 1959.

3) A. Abragam, "The Principles of Nuclear Magnetism", Clarendon Press, Oxford, 1961. 富田和久, 田中基之訳, "核の磁性", 上, 下. 吉岡書店, 京都, 1964.

4) J. W. Emsley, J. Feeney, and L. H. Sutcliffe, "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Vol.1 and 2, Pergamon Press, Oxford, 1965.

5) T. C. Farrar and E. D. Becker, "Pulse and Fourier Transform NMR", Academic Press, New York, 1971. 赤坂一之, 井元敏明訳"パルスおよびフーリエ変換 NMR"吉岡書店, 京都, 1976.

6) M. Mehring, "High Resolution NMR Spectroscopy in Solids", NMR Basic Principles and Progress 11, eds. P. Diehl, E. Fluch, and R. Kosfeld, Springer-Verlag, Berlin, 1976.

7) D. Shaw, "Fourier Transform N.M.R. Spectroscopy", Elsevier Scientific Pub. Amsterdam, 1976.

(8) K. Wüthrich, "NMR in Biological Research: Peptides and Proteins", North-Holland Pub. 1976. 荒田洋治, 甲斐荘正恒訳, "生体物質の NMR", 東京化学同人, 東京, 1979.

9) C. P. Slichter, "Principles of Magnetic Resonance", Second revised and expanded edition, Springer-Verlag, Berlin, 1978.

10) E. Becker, "High Resolution NMR: Theory and Chemical Applications", 2nd ed., Academic Press, New York, 1980. 斎藤肇・神藤平三郎訳, "高分解能 NMR", 東京化学同人, 1983.

11) E. Fukushima and S. B. W. Roeder, "Experimental Pulse NMR—A Nuts and Bolts Approach", Addison-Wesley Publishing, London, 1981.

12) A. Bax, "Two-dimensional Nuclear Magnetic Resonance in Liquids", Delft University Press, 1982.

13) K. Wüthrich, "NMR of Proteins and Nucleic Acids", John Wiley & Sons, 1986. 京極好正・小林祐次訳, "タンパク質と核酸の NMR 二次元 NMR による構造解析", 東京化学同人, 1991.

14) A. Rahman, "Nuclear Magnetic Resonance", Springer-Verlag, 1986, 通元夫・廣田洋訳, "最新 NMR 基礎理論から 2 次元 NMR まで", シュプリンガー・フェルラーク東京, 1988.

15) R. R. Ernst, G. Bodenhausen, and A. Wokaun, "Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions", Clarendon Press, Oxford, 1987. 永山国昭・藤原敏道・内藤

晶・赤坂一之訳，“2次元 NMR”，吉岡書店，1991.

16) J. K. M. Sanders and B. K. Hunter, “Modern NMR Spectroscopy—A Guide for Chemists”, 2nd ed., Oxford University Press, 1993. 荒田洋治・坂口潮訳，“NMR ガイドブック”，廣川書店，1992. (1987年の初版の翻訳) .

17) F. A. Bovey, “Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy”, Academic Press, New York, 1988.

(18) R. J. Abraham, J. Fisher, and P. Loftus, “Introduction to NMR Spectroscopy”, 2nd ed., John Wiley & Sons, 1988. 竹内敬人訳，“¹H および ¹³C NMR 概説”，化学同人，1993 .

19) R. Freeman, “A Handbook of Nuclear Magnetic Resonance”, Longman Scientific & Technical, 1988. 坂口潮・嶋田一夫・荒田洋治訳，“NMR ハンドブック”，共立出版，1992 .

20) J. W. Akitt, “NMR and Chemistry”, 3rd Ed., Chapman and Hall, London, 1992, 広田穰訳，“NMR 入門”，東京化学同人，1994 .

21) Jeremy N. S. Evans, “Biomolecular NMR Spectroscopy”, Oxford University Press, Oxford, 1995.

22) J. Cavanagh, W. J. Fairbrother, A. G. Palmer III, and N. J. Skelton, “Protein NMR Spectroscopy”, Academic Press, 1996.

23) C. P. Slichter, “Principles of Magnetic Resonance”, 3rd edition, Springer-Verlag, New York, Berlin, 1990. 益田義賀訳，“磁気共鳴の原理”，シュプリンガー・フェアラーク東京，東京，1998.

24) T. D. W. Claridge, “High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry”, Pergamon, 1999.

25) M. H. Levitt, “Spin Dynamics”, Wiley, 2001.

NMR の参考書（邦文）

1) 藤原鎮男・中川直哉・清水博，“高分解能核磁気共鳴—化学への応用”，丸善，1962.

2) 中川直哉，“NMR スペクトルの解釈”，共立出版，1966.

3) 山崎昶，“核磁気共鳴分光法”，共立出版，1984.

4) 益田義賀，“核磁気共鳴の基礎”，丸善，1985 .

5) 中西香爾編，楠見武徳・岩下孝・直木秀夫著，“チャートで見る超伝導 FT - NMR”，講談社サイエンティフィック，1986 .

6) 北丸竜三，“核磁気共鳴の基礎と原理”，共立出版，1987 .

- 7) 荒田洋治・稲垣冬彦，“スペクトルで見るタンパク質の NMR”，講談社サイエンティフィック，1987．
- 8) 柿沼勝己，“エッセンス NMR”，廣川書店，1990．
- 9) 黒田義弘，“NMR 実験法 基礎と応用”，廣川書店，1991．
- 10) 中條利一郎監修，安藤勲・井上義夫編，“高分子・生体分子の NMR”，東京化学同人，1992．
- 11) 林繁信・中田真一編，“チャートで見る材料の固体 NMR”，講談社サイエンティフィック，1993．
- 12) 安藤勲編，“高分子の固体 NMR”，講談社サイエンティフィック，1994．
- 13) 荒田洋治，“タンパク質の NMR 構造データの解釈と評価”，共立出版，1996．
- 14) 安藤喬志・宗宮創，“これならわかる NMR[そのコンセプトと使い方]”，化学同人，1997．
- 15) 阿久津秀雄，河野敬一，“多核 NMR 自然を複眼で見る”，廣川書店，1999．
- 16) 荒田洋治，“NMR の書”，丸善，2000．
- 17) 阿久津秀雄，嶋田一夫，鈴木栄一郎，西村善文編，“NMR 分光法”，学会出版センター，2003．

一般的参考書

- 1) 原島鮮，“力学”，装華房，1985.
- 2) 戸田盛和，“力学”，物理入門コース 1，岩波書店，1982.
- 3) 砂川重信，“理論電磁気学第 3 版”，紀伊国屋書店，1999.
- 4) 中嶋貞雄，“量子力学 I”，物理入門コース 5，岩波書店，1983.
- 5) 中嶋貞雄，“量子力学 II”，物理入門コース 6，岩波書店，1984.
- 6) 藤原毅夫，“キーポイント量子力学”，物理のキーポイント 5，岩波書店，1995.
- 7) Charles Kittel, “Elementary Statistical Physics”, John Wiley, 1958.
- 8) ランダウーリフシッツ，“統計物理学第 3 版”，小林秋男，小川岩雄，富永五郎，浜田達二，横田伊佐秋共訳，岩波書店，1980.