

在巴黎开展的抗美援朝捐献会上,作为巴黎“中国学生会”会长的他与同事们一起,制作并挂起了第一面五星红旗。会上他发表了热情激昂的讲话,为保卫新中国作了一系列卓有成效的工作。尤其值得提到的是,他受到爱因斯坦、朗之万、约里奥·居里、贝尔纳等人的影响,认为科学家不能关在象牙塔里,应当把自己的工作与社会进步和人类和平联系起来。例如在1947年卫立煌将军到欧美考察时途经巴黎,汪先生夫妇以至亲身份(卫夫人韩权华系汪夫人的亲姨母)接待,利用畅叙亲情的机会,大谈国际上对国民党反动政权必然覆灭的分析,致使卫在离开巴黎前,托汪先生设法与延安取得联系。由于朗之万先生已于前一年去世,汪先生通过其最亲密的一位法国好友,既迂回曲折又机密安全地最终完成了这一非同寻常的“搭桥”任务。1948年1月,卫任“东北剿总司令”,汪先生夫妇假以探亲名义离开法国,径直去了炮火

连天的东北,并在卫的“总司令部”里为东北的解放作出了重要贡献。

1983年,他应密特朗总统的特邀访法,巴黎市政府授予他一枚银质奖章;1991年,他又荣获法国国家级荣誉军团军官级勋章;1989年,被我国侨办及中华全国侨联评为“全国优秀归侨、侨眷知识分子”;历次被选为第1,2,3和4届全国人大代表,第5,6届全国政协常委及第7届全国政协委员等。

70年来,汪先生献身于科学、献身于祖国的战斗历程和卓越的成就,是我国科学界后辈的光辉榜样,特别是他全心全意为人民的胸怀,更值得我们学习和自律。值此90华诞之际,我衷心地祝汪德昭院士健康长寿。

参 考 文 献

- [1] Holl and Muhleisen, *Geolissica*, 31(1955), 11.

核 磁 共 振 发 现 50 周 年¹⁾

李 国 栋

(中国科学院物理研究所,北京 100080)

摘要 核磁共振在当前有着广泛和重要的应用。文中简明扼要地介绍了核磁共振发现的历史背景和经过,以及相关磁共振的发现,指出了核磁共振的特点、主要进展和多方面的应用,阐述了从核磁共振谱发展到核磁共振成像的重要意义及这种成像的特点;最后对核磁共振的发展作了若干展望。

关键词 核磁共振,核磁共振成像,核磁共振应用

1 核磁共振的发现

当前核磁共振谱已经成为多种农产品和商品的无损检验有效方法,核磁共振成像也已成为许多医院中检查多种疑难疾病、特别是检查脑部疾病和早期肿瘤的计算机化层析成像(CT)技术中富有特点和成效的诊断技术。这些检验方法和诊断技术的基本原理是核磁共振。1996年是核磁共振发现50周年,作为对这

一重要发现的纪念,我们对核磁共振的发现历史、重要发展、广泛应用和前景展望作一概述。

核磁共振的前提和基础是原子核的磁性,简称核磁性。现代科学的发展已经揭示,任何物质都具有磁性,仅是有的物质磁性强,有的物质磁性弱。原子核的磁性是非常微弱的,它只有原子、分子和宏观物质磁性的千分之一左右或者更低。这是因为原子、分子和宏观物质的

1) 1994年10月31日收到。

磁性主要来自组成这些物质的电子的磁性。由于电子的质量远比原子核的质量小,约为原子核质量的千分之一或更低,而这些微观粒子的表征其磁性的磁矩是同其质量成反比的,微观粒子的质量越大,其磁矩就越小。所以在一般讨论物质的磁性时,只讨论物质的电子磁性,而常常忽略其微弱的核磁性。但是在一些特殊情况下,不但不能忽略这微弱的核磁性,而且核磁性还起着十分重要的作用。本文介绍的核磁性均为核的顺磁性。此外,原子核还具有核的抗磁性以及特殊情况下的核铁磁性和核反铁磁性等。

原子核磁性最早是由研究原子光谱的超精细结构而推测其存在的,正像由原子光谱的精细结构而推测原子中存在电子的自旋磁矩一样。这是因为原子核磁性远低于原子中的电子磁性,只能表现在物质和原子的一些性质的超精细结构中。直到1937年,拉扎耶夫(B. Lazaev)等才在极低温度(2K)下直接测量出固态氢分子的原子核磁化率,氢分子中的电子磁矩因互相抵消而呈现抗磁性。

原子核磁性的直接的和精密的测量是利用核磁共振的方法。核磁共振是原子核磁矩系统在相互垂直的恒定(直流)磁场 B 和角频率为 ω 的交变磁场 h 的同时作用下,满足下列条件:

$$\omega = \gamma B \quad (1)$$

时,原子核系统对交变磁场产生的强烈吸收(共振吸收)现象, γ 为原子核的旋磁比,即原子核的磁矩与角动量之比。由(1)式可以看出,当精密测量出核磁共振的频率和磁场,并知道核的角动量或核自旋后,便可精密测定原子核磁矩。

在一般物质的核磁共振发现以前,已经有一些科学家利用分子束方法观测到一些物质在分子束状态下的核磁共振现象,并利用这种方法测定了一些原子核的磁矩。例如,斯特恩(O. Stern)^[1]在1933年利用分子束方法测定了质子(氢原子核)的磁矩,他发现质子磁矩比当时理论数值要大得多(约2.5倍),这促进了后来关于核结构和质子结构的研究;斯特恩的学生拉比(Rabi)^[2]在1939年发展了分子束核磁共振

方法,测量和研究了几种原子核的磁性。斯特恩和拉比都因为原子核磁性的测量和研究分别获得1943年和1944年的诺贝尔物理学奖。

1945年第二次世界大战结束,许多在军队和国防研究部门工作的科研人员回到实验室工作,有的人在战争中从事过雷达和电子技术工作,这些技术对他们的科研工作产生了重要的影响。布洛赫(F. Bloch)^[2]在战争中参加过雷达和原子能的研究,对微波和电子学技术以及原子核都有较多的了解,1946年发表了他同合作者利用共振感应方法研究室温下水(H_2O)的核磁共振的论文。他们观测到凝聚态物质(水)中的质子(氢核)的旋磁比值与拉比等利用分子束测量的质子旋磁比值在实验误差范围内是一致的。珀塞尔(Purcell)^[3]在战时辐射实验室工作,参加关于微波技术的研究,复员后回大学从事教学和研究工作,也在1946年发表了他同合作者利用共振吸收方法研究了石蜡(一种固态碳氢化合物)中质子(氢核)的核磁共振,共振频率和共振磁场分别为29.8MHz和0.71T,由此求得质子(氢核)的磁矩为 $2.75\mu_N$ (μ_N 为核磁子)。布洛赫和珀塞尔的这两篇研究简讯都发表在同一刊物《Physical Review》、同一年(1946)、同一卷(第69卷)的第2期和第1期上。他们两人又于1952年共同获得了诺贝尔物理学奖,其获奖原因都是“核磁精密测量新方法的发展及相关的发展”。这些从物理学史和科学史看来都是很有意思的。

在发现核磁共振前后,其他磁共振及相关核共振亦相继被发现。如1945年扎沃伊斯基(Завойский)在120MHz含结晶水氯化锰的溶液中观测到(电子)顺磁共振(亦称电子自旋共振);1946年坎默罗(Cummerow)等在2930MHz和0.11T观测到 $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ 在室温下的顺磁共振;1946年格里菲思(Griffiths)在约9GHz和约25GHz微波频率下观测到金属Fe,Co和Ni薄膜的铁磁共振;1947年伯克斯(Birks)和1948休伊特(Hewitt)在微波频段又先后观测到非金属的 $\gamma-Fe_2O_3$ 和(Mn, Zn) Fe_2O_4 的铁磁共振;1953年德雷塞尔豪斯(Dre-

sselhaus) 等在 9050MHz 和超低温 (4K) 下观测到半导体 P 型 Ge 单晶在 0.0125T 和 0.097 T 外磁场中的回旋共振, 亦称抗磁共振, 并由此计算出正孔载流子的有效质量; 1958 年穆斯堡尔 (Mössbauer) 发表^[9] Ir 原子核在低温下的 γ 射线共振吸收现象 (后称为穆斯堡尔效应), 这是一种核共振吸收, 对于磁有序材料和强外磁场中的固体材料来说, 这也是一种磁共振, 不过是在原子核基态与激发态之间发生的磁共振。从这些广义磁共振的发现历史, 可以看出科学认识的积累和新技术的应用都是十分重要的。

在拉比领导的辐射实验室中, 后来又有库什 (Kusch) 利用在拉比分子束方法基础上发展的更精密的方法, 精密测定了电子的磁矩 (1947); 汤斯 (Townes) 利用分子束技术和能级间受激跃迁原理发明了微波激射器 (Maser), 开辟了量子电子学新领域, 并启发了激光器的发明。这两项开创性科学研究分别获得了 1955 年和 1964 年的诺贝尔物理学奖。从这里可以看出科学传统和科学继承的重要作用。

2 核磁共振谱的研究和应用^[4,5]

核磁共振是物质中的原子核磁矩在一定的外加恒定 (直流) 磁场和交变磁场同时作用下, 当恒定磁场强度和交变磁场频率满足一定关系时, 核磁矩在恒定磁场产生的磁 (致) 分裂能级间, 由交变磁场引起的感生跃迁而产生的对交变 (电) 磁场的能量吸收现象, 其共振条件如 (1) 式所示。在通常强度的磁场中, 核磁共振发生于射频波段, 而在特别强或特别弱的磁场中, 核磁共振频率可高到超高频甚至微波频段, 或可低到中频甚至更低频段。

一般说来, 核磁共振具有以下一些特点:

(1) 核磁元素多: 在化学元素周期表中的 92 种天然元素中, 已经测出具有核磁矩的有 88 种元素, 尚未测量的只有 4 种元素。与此相对比, 在 92 种天然元素中, 已经测出具有原子磁矩 (即顺磁性) 的有 49 种元素 (其中 4 种为室温

铁磁性), 原子磁矩为零 (即抗磁性) 的有 35 种元素, 尚未测量的有 8 种元素。因此, 核磁共振比电子顺磁共振更具有普遍性。

(2) 选择性高: 不同化学元素的原子核甚至同一元素的不同同位素核具有的核磁矩都不相同, 因而使核磁共振谱具有很高的选择性。

(3) 分辨率高: 在许多物质中原子核磁矩受相邻核磁矩和周围环境的影响较小, 弛豫时间较长, 故共振线宽很窄, 使核磁共振谱具有很高的分辨率。

(4) 灵敏度较高: 原子核的磁 (场) 致能级分裂的裂距虽不大, 能级间布居数相差较小, 本身难于获得高的灵敏度, 但可采取一些方法和技术, 如磁双共振方法和计算机多次重复采集数据技术等来提高测量灵敏度。

(5) 动态观测: 在一些特殊情况和采用特别技术时, 可以利用核磁共振观测一些动态过程, 如化学变化和生理过程等。

核磁共振发现以来的半个世纪中, 由于核科学和相关科学的发展, 若干新技术的采用, 以及对核磁共振方法的需要日益增多和技术不断改进, 已经使核磁共振有了很显著的进展。这些进展主要表现在:

(1) 共振频率和共振磁场的提高: 核磁共振分辨率和灵敏度的提高, 以及研究一些特殊核和高内磁场核磁共振的需要, 都要求提高核磁共振的工作频率和工作磁场, 如频率从兆赫 (MHz) 级提高到京赫 (GHz) 级, 磁场从 10^{-2} T 级提到 10T 级。

(2) 固体宽共振线谱研究方法的改进: 在众多的固体功能材料中, 由于核处于特殊微观环境和强的相互作用中, 使核磁共振谱线显著变宽和灵敏度降低, 由此发展了研究宽谱线核磁共振谱线窄化的方法和技术。

(3) 核双共振的应用: 为了提高核磁共振的灵敏度或分辨率, 相继发展了核磁共振与其他磁共振同时并用的磁双共振技术。例如, 核-核磁双共振、核-电子磁双共振、核-光磁双共振等。这样当然会增加实验设备并使测量技术更为复杂, 但却使原来难于或不能进行的研究成

为可能,并可提供更多的信息。

目前核磁共振的应用是十分广泛的,这是由于它具有上述多方面的特点和优点。例如,在物理学方面,利用核磁共振可以研究原子核的结构和性质,可以研究凝聚体的相变、弛豫过程和临界现象,可以研究磁有序材料的微结构、微观磁结构及纳米磁性材料的介观磁性;在化学化工方面,利用核磁共振可以研究有机材料和高分子材料的结构和构型,可以对石油、橡胶和药物等进行定性和定量的分析,可以研究和监测多种化学和化工材料的反应过程;在生物医学方面,可以利用核磁共振方法研究生物大分子(如核酸和蛋白质)的组成和结构,可以研究生物组织甚至活体组织的组成和生化过程,可以结合核磁共振谱与核磁共振成像作生理病理分析及医学诊断;此外,核磁共振还可应用于工业产品和农业种子等的无损检测,地质岩矿和陨石月岩的成分分析和结构证认,文物考古的分析证认,等等。

3 核磁共振成像的研究和应用^[5,6]

核磁共振的进一步发展是从核磁共振谱发展到核磁共振成像。共振谱提供的是研究对象的间接的平均信息,而共振成像则是研究对象的成分或状态的直接分布图像。核磁共振是怎样从谱线演进到图像呢?目前核磁共振成像已有多种,各有其特点^[5]。现以最早发展而又较为简单的点成像法为例来说明。

这种核磁共振成像的原理同电视成像的原理相似,它是将研究对象进行逐点逐行扫描,将每一点的共振谱线强度或其他参量的信息存储在计算机中,这些强度或其他参量与该点原子核的浓度或微观环境(也称化学环境)有关。扫描是在固定交变磁场频率下将具有一定空间梯度分布的恒定(直流)磁场强度按一定的序列方式随时间变化,这样在一定的时间样品中只有一点(确切地说一微小区域)的恒定磁场强度满足一种原子核的共振条件,产生相应的核磁共振信号。由于恒定磁场强度既随空间又随时间

按一定序列方式变化,通过计算机处理,便可得到样品各点的核磁共振强度或其他参量的分布图像,即核磁共振像。如果再利用假彩色技术将强度或其他参量的大小用不同的颜色来表示,便可得到更清楚的核磁共振假彩色像。

最早的核磁共振成像实验是1973年劳特伯(Lauterbur)发表的^[7],他用两支内径1mm的盛水(H₂O)的薄壁玻璃毛细管放在内径4.2mm的盛重水(D₂O)的玻璃管中,在60MHz射频磁场和具有磁场梯度的恒定磁场中进行氢核的核磁共振成像实验。他把这种利用两种场成像的方法称为联合成像术(Zeugmatography),“Zeugma”是希腊语“联合”的意思。

核磁共振成像方法的提出立刻引起广泛的重视,经过许多实验室的进一步实验和多方面的改进,以及各国医学科研单位和医院的临床研究 and 试验,表明这种成像方法对于人体成像和多种病变的诊断都有重要的应用价值,特别是对于难用其他方法诊断的脑部病变和初期肿瘤,更显示其独特的作用。现在核磁共振成像技术已在全世界获得广泛的应用,我国许多医院里也设有核磁共振成像室,也称核磁共振CT(计算机化层析成像)室,或简称磁共振成像室或磁共振CT室。

为什么核磁共振成像这样受到重视呢?它同医院里应用的X射线CT、超声CT、正电子发射CT有什么不同呢?简单说来,X射线CT和超声CT只能显示人体内部的密度分布像,正电子发射CT只能显示注入人体内部的正电子源区域的、与某些生理功能相关的像,它们所提供的人体内部信息是较有限的,而核磁共振CT则既能提供人体内部化学元素(目前仅限于氢)的浓度分布象,而且还能提供与该元素周围微观(化学)环境有关的某些参量像。这些像能提供人体内部许多重要的信息,是其他CT像所不能提供的。当然核磁共振CT设备较为复杂,目前对图像的判读经验还需要积累,但许多人预言,核磁共振CT将成为下一世纪应用最多和最广泛的CT诊断技术。

在核磁共振成像的基础上还研制出一科核

磁共振显微镜^[1],其空间分辨率已达到 $10\mu\text{m}$ 。例如,在 400MHz 频率和 9.5T 磁场下已得到青蛙卵(直径约 1.5mm)的氢核(^1H)核磁共振像,其分辨率为 $10\mu\text{m}$ 。

4 核磁共振的展望

核磁共振从发现以来,经过半个世纪的发展,不论在核磁共振谱方面,还是在核磁共振成像方面,都有许多改进,研究内容在深入,范围在扩大,实际应用越来越广泛,遍及物理、化学、生物和地学等基础研究以及工业、农业和医学等应用领域,其多方面的发展也成为高新技术的重要项目。

纵观当前核磁共振在研究和应用方面的现状,展望其未来的发展趋势,下面几点是值得特别重视的:

(1) 核磁共振与其他技术的结合应用:从科学发展史看,任何新的科学技术的应用都有其优点和局限性,为了“扬长避短”,常常将两种或多种科学技术结合应用,就可以更充分发挥其作用。前面讲到的将核磁共振与其他共振结合的磁双共振技术是一个明显的例证;将核基态磁亚能级间跃迁的核磁共振同核基态与激发态能级(含磁亚能级)间跃迁的穆斯堡尔效应(核 γ 共振)结合应用也可能获得含兼有磁核和穆斯堡尔核的固态物质微观结构的更多信息。

(2) 二维和多维核磁共振:一般核磁共振只含有一个频率(或时间)变数,称为一维核磁共振,如果将核磁共振实验研究中的频率(或时间)变数增加到2个或多个,则得到二维或多维核磁共振,这样可以获得比一维核磁共振更多的信息,还可以获得一维核磁共振难于得到或不能得到的信息。例如,利用二维核磁共振可以把有机化合物的化学移位 δ 和自旋耦合作用 J 分辨开来,得到 δ - J 谱;也可以得到同核或异核的相关化学移位谱。进一步发展,还可以研究二维以上的多维核磁共振谱。

(3) 非氢核的核磁共振成像:目前核磁共振成像技术和应用虽然已有了很大的发展,但获得实际应用的还仅只限于氢核成像,这是由于氢核比其他核在自然丰度、灵敏度和分辨率等方面都具有显著的优点。但从应用的需要看,例如医学和生物学便需要 $^{13}\text{C}(10^{-4})$, $^{14}\text{N}(10^{-3})$, $^{31}\text{P}(10^{-2})$, $^{33}\text{S}(10^{-5})$, $^{23}\text{Na}(10^{-1})$, $^{127}\text{I}(10^{-1})$ 等的核磁共振像(括号中数字为考虑自然丰度后的核磁共振绝对灵敏度),其中一些核的成像目前虽已开始初步的研究,但扩大和深入这方面研究,使其进入实际应用,都将是重要的研究和开发课题。

(4) 从核磁共振成像到电子自旋共振成像:利用核磁共振成像原理和相关技术研究来发展电子自旋共振成像,这对于科学研究和实际应用都具有重要的意义。从化学元素看,电子自旋共振虽不如核磁共振广泛,但不少重要的材料也是电子自旋共振研究的对象,而且在电子自旋共振成像的基础上,还可进一步研究电子自旋有序物质的铁磁共振成像、反铁磁共振成像和亚铁磁共振成像等。当然这些不同的磁共振成像都不是核磁共振成像的简单推广,而是各有其需要解决的物理和技术问题的。

从以上的介绍可以看出,在核磁共振发现以来的50年中,它在科学研究、技术开发和实际应用等各方面的成就和进展都是非常显著和巨大的。可以相信,核磁共振在今后的发展也将十分引人注目的。

参 考 文 献

- [1] 吴芝兰等,诺贝尔物理学奖金获得者,福建教育出版社,(1983),181;214.
- [2] F. Bloch et al., *Phys. Rev.*, **69**(1946), 127.
- [3] E. M. Purcell, et al., *Phys. Rev.*, **69**(1946), 37.
- [4] R. Kitamaru, *NMR: Principle and Theory*, (1990).
- [5] 裘祖文等,核磁共振波谱,科学出版社,(1992).
- [6] J. Valk et al., *Basic Principles of Nuclear Magnetic Resonance Imaging*, (1985), 1.
- [7] P. C. Lauterbur, *Nature*, **242**(1973), 190.
- [8] S. Aquayo, et al., *Nature*, **322**(1986), 190.