

調頻調場式順磁共振儀基本性能的實驗探討及提高*

孫宗棠 蔣文甲 熊連芳 毛庭芳

(中國醫學科學院)

提 要

本工作對三厘米波段調頻調場式順磁共振儀的基本性能進行了系統的實驗性探討。確定了影響靈敏度、穩定性及分辨率的主要因素，並提出相應的改進方法，使儀器的基本性能得到顯著提高。靈敏度達到相當於 $2.7 \times 10^{-12} \text{M}$ 固體 DPPH 的水平 ($RC = 2$ 秒，入腔功率 ≈ 10 毫瓦)。基線一般能穩定在噪音電平範圍內；譜線的重複性良好。儀器的分辨率優於 1×10^{-4} 。此外，也指出了這類方案目前存在著的主要缺點。

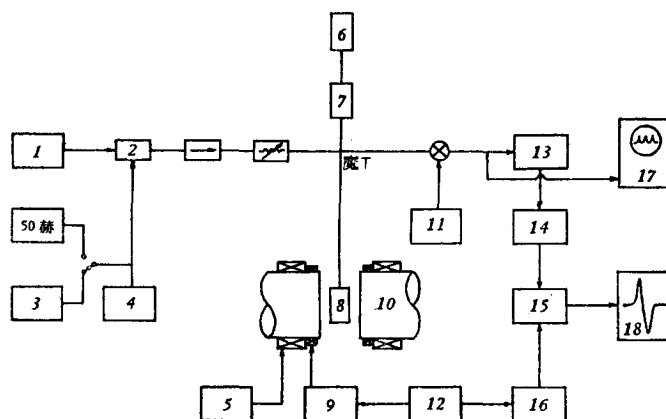
近年來，順磁共振技術已經在物理學、化學及生物學等各個領域內獲得了廣泛的應用，成為研究原子及分子結構的重要工具之一。所用的儀器裝置亦在不斷地發展。到目前為止，現代的順磁共振波譜儀一般採用高頻調場^[1-3]或外差式^[4,5]方案，尤以前者的應用更為普遍。根據文獻資料的報導，這兩種儀器的靈敏度及分辨率都比較高，但它們的結構，特別是外差式，均相當複雜。通用的高頻調場方案在深低溫實驗以及長弛豫時間對象的研究中還存在著困難。文獻上也曾報導過其他類型的順磁共振儀，但其主要性能都不及上述兩者。其中值得注意的是由 Weidner 和 Whitmer^[6] 首先提出並為 Rose-Innes^[7] 所發展的方案。它可以省略穩頻系統並適合於低溫及寬譜工作。董太乾^[8] 作了進一步的發展，由於應用魔 T 橋的部分平衡調節以降低調制噪音並在檢波晶體上施加正偏流，使靈敏度達到相當於 10^{-11}M DPPH 的水平。此外，採用了高頻調頻與低頻調場相結合的方式而使儀器的接收系統顯著簡化。作者並將這類方案命名為調頻調場式。但從目前許多研究領域的需要來看，尚要求更高的靈敏度，同樣重要的是，這類儀器的其他基本性能，例如穩定性及分辨率如何，文獻上也缺少報導。有的作者曾指出它的穩定性比較差^[9]。顯然，這類儀器的主要性能如確能進一步提高而工作又穩定，它將可能發展成為一種靈敏度高、結構簡單而又適合深低溫及寬譜工作的順磁共振儀。由此出發，本工作對調頻調場式順磁共振儀的基本性能進行了比較系統的實驗性探討，確定了影響這類儀器的靈敏度、穩定性及分辨率的主要因素；並設法相應地改進儀器的結構及工作狀態；結果使儀器的基本性能都得到顯著的提高。與此同時，儘可能保持儀器結構的簡化。

一、儀器的結構及工作原理

本儀器經實驗後確定的結構示於圖 1。其工作原理基本上與文獻 [7, 8] 所報導者相同。為了簡化儀器結構，在調制方式上採用董太乾^[8] 所提出的高頻調頻與低頻調場相結合的方法；本儀器中應用 44 千赫調頻以及 175 周小調場。由於調速管 (723 A/B) 反射極

* 1964 年 7 月 20 日收到。

受 44 千赫正弦电压的调制, 而调制区正处于调速管模的中央平坦区内, 由振荡源所输出的是近于等幅但调频的微波。它由样品腔反射后, 将在振幅上被腔的谐振曲线所调制。样品腔为圆柱形, 激发为 H_{011} 模式。为了获得较好的分辨率, 所制作腔的无载品质因素 Q_0 大于 15,000。与样品腔相对的魔 T 臂用相移器及特性与样品腔相近的另一个谐振腔组成。这样, 在魔 T 桥输出端微波可以受到最大程度的抵消, 使调速管噪音及晶体噪音均显著下降, 从而提高了仪器的灵敏度。在经过 1N 23C 检波晶体后, 可以得到频率为 88 千赫的脉冲。为了调节晶体处于较好的工作点, 在晶体两端仍施加正向偏压^[8]。本仪器尚需用一示波器经常检查检波晶体后的脉冲形状, 变化明显时即于调整以保证微波桥处于最佳的平衡状态。由于共振吸收时腔的 Q 值下降, 影响到 88 千赫脉冲的幅度起了变化。因此, 经放大后进行振幅检波可以得到共振吸收的信号。所制脉冲放大器的最大放大倍数为 100, 带宽为 6 兆赫, 噪音及干扰水平均较低。为了避免 50 周干扰及基线跳动对信号观察的影响, 一般均在 175 周相检波后显示共振吸收的微商曲线形。所用磁铁的截面经精细加工处理, 直径为 230 毫米。励磁电流在数分钟内的稳定度测定在 10^{-5} 数量级, 它由稳压及稳流装置供给。慢扫场借控制稳流部分的第一级电子管的栅压变化来实现。在仪器结构中所作改进的根据及作用将在以下各节中详细叙述。



1—阳极电源; 2—调速管; 3—44 千赫振荡器; 4—反射极电源; 5—电源及慢扫场; 6—平衡腔; 7—相移器; 8—样品腔; 9—功率放大器; 10—电磁铁; 11—晶体偏压; 12—175 赫振荡器; 13—脉冲放大器及检波; 14—175 赫窄频放大器; 15—相敏检波器; 16—相移器; 17—宽频带示波器; 18—描记仪

图 1 调频调场式顺磁共振波谱仪方框图

二、实验结果及讨论

首先探讨调频调场式顺磁共振仪的灵敏度问题。有关作者^[7,8]曾注意了晶体噪音的影响。为了降低晶体的闪烁 (Miller) 噪音, Rose-Innes^[7]应用了外差式检波。但由于到达晶体的平均微波功率及调制度均较大, 估计噪音水平还是偏高。董太乾^[8]指出了调制性噪音可能在晶体噪音中占主要的成分, 因此, 应用了魔 T 桥的部分平衡调节以降低调制度, 结果使灵敏度得到提高。应用可调单螺作桥臂的平衡元件可以显著降低调制度, 但到达晶体的微波功率仍然较大。我们认为, 这一情况可能使晶体的闪烁噪音及调速管噪音

偏高而限制灵敏度。在这类仪器中，后者的作用可能比较突出。由于调速管模的中央区实际上仅是相对平坦的，而调频的微波一般在魔 T 桥处不易很好抵消，因此调速管输出的频率及功率若有无规的起伏，它将在总的噪音电平中起重要作用，从而限制微波源功率的充分利用。为了验证这些想法，并寻找提高灵敏度的有效途径，我们运用特性与样品腔相近的谐振腔及相移器组成与样品腔相对的桥臂，并观察两臂的反射系数接近时灵敏度的变化。（在外差式仪器中曾用腔作平衡元件，以降低调速管的频率调制噪音^[10,11]。）实验结果基本上证实了上述想法。若应用可调单螺作为平衡调节元件，而接收系统有效带宽为 3 千赫时，灵敏度相当于 1.5×10^{-9} M DPPH ($S/N = 1:1$)。这资料与董太乾^[8]所报导者基本相符。本工作得到稍高的灵敏度可能是由于应用了较高 Q 值的样品腔及不同的检波晶体。由于 50 周干扰及偶然性基线起伏常大于噪音水平，我们在相检波后观察微商波形。此时， 9×10^{-10} M DPPH 的讯噪比约为 4:1 ($\Delta\nu = 100$ 赫)。如表 1 及图 2 所示，当用腔作平衡元件时，虽然调制度相同，但由于减低了到达晶体的平均微波功率，讯噪比值即增长一倍左右。而当进一步调节平衡臂的反射系数使调制度也降低到很低的水平时，灵敏度还可以显著提高。此时， 9×10^{-10} M DPPH 样品的讯噪比值大于 20:1。可见，显著降低到达晶体的微波功率及调制度，可以提高仪器的灵敏度 5 倍以上。应用宽频直流放大示波器（垂直偏转灵敏度为 3cm/mV）观察微波检波晶体端输出的脉冲大小及基线水平可判断到达晶体的微波功率及调制度的下降程度与灵敏度的提高程度密切相关。在这批实验中，入腔的微波功率估计在 10 毫瓦左右。同时调节晶体偏压以及脉冲放大器的放大倍数到最佳工作点。（用腔作平衡元件时，所需偏压较小，与不用偏压相比，灵敏度可提高 50—100%。）尚待指出者，仅当魔 T 桥处在较好的平衡条件下，仪器的灵敏度方能一直随着入腔微波功率逐渐增大到 723A/B 所能提供的最大输出而相应地提高。此时，

表 1 桥平衡状态对灵敏度的影响

平衡调节元件	到达检波晶体的微波情况	9×10^{-10} M DPPH 的讯噪比 ($\Delta\nu = 100$ 赫)
1. 可调单螺	微波功率大[见图 2 (b)]	3~4:1
2. 相移器+腔	微波功率小, 调制度同上[见图 2 (c)]	6~8:1
3. 相移器+腔	微波功率小, 调制度也小[见图 2 (d)]	20:1 以上

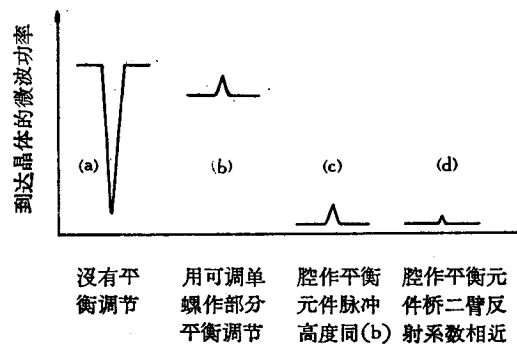


图 2 魔 T 桥不同平衡条件下，到达检波晶体的微波功率电平及调制度（依据示波器观察）
为便于制图和显示特征，本图并不按比例描绘

选换微波检波晶体的效果也表现得更为明显。以上这些事实都说明了调速管噪音及晶体噪音在影响本类型仪器灵敏度上的重要作用。

变动反射极调制频率在 35 千赫到 80 千赫之间对灵敏度没有明显影响, 进一步提高调制频率反而降低仪器的灵敏度, 这可能是由于微波频率变动过快, 影响谐振腔中能量的充分建立而降低了它的品质因素。因此, 企图增加晶体的工作频率以降低它的闪烁噪音来提高灵敏度在本方案中是有限度的。在灵敏度提高的基础上, 应用串级低噪音前级放大 ($\Delta\nu = 3$ 兆赫) 或选换脉冲放大第一级真空管, 对示波器上所观察到的讯噪比值均没有明显的影响。这说明脉冲放大器的噪音在目前条件下还不占重要地位。

依据上述的实验结果, 并参考 Feher^[5] 所导出的有关顺磁共振吸收波谱仪灵敏度的一般关系式, 以及一些作者^[8,12,13] 有关调制噪音的资料, 可以认为, 实际限制调频调场式仪器灵敏度的主要因素是调速管噪音以及晶体的闪烁和调制噪音。其噪音因子用下式表示:

$$GN_m + \frac{\alpha_1 I_1^2}{\nu} + \frac{\alpha_2 I_2^2}{\nu - \nu_m} + 1,$$

其中 G 为检波晶体的转换增益; N_m 为微波噪音因子; α_1, α_2 是两个常数; I_1 为直流晶体电流; I_2 为由调制产生的晶体电流; ν 为输出频率; ν_m 为调制频率。

由上述结论可以推断, 用谐振腔及相移器组成桥的平衡元件是在本方案中充分降低噪音而提高灵敏度的有效措施之一。在我们目前条件下(桥的平衡情况并不理想), 当时间常数采用 0.01 秒时, 2.7×10^{-10} M 固体 DPPH 样品的讯噪比为 7:1 [见图 3(a)]. 随着时间常数的进一步增加, 讯噪比的相应提高明显地受到基线波动的限制。仅当基线波动的因素被消除或控制后(详情见下节), 灵敏度才能随接收系统有效带宽的压缩而相应提高 [见图 3(b), (c)]. 此时, 若时间常数采用 2 秒, 2.7×10^{-10} M 固体 DPPH 样品的讯噪比可达 100:1, 即相当于 2.7×10^{-12} M 固体 DPPH 的灵敏度 ($S/N = 1:1$)。实验中增加时间常数到 10 秒还能降低噪音水平约一倍, 但由于描绘曲线的时间过长, 难以避免基线稍有漂移及偶然性波动。在目前工作基础上, 有根据设想, 本类型仪器的灵敏度还能进一步提高。有关工作正在进行中。

上节内容已经涉及仪器的稳定性问题。有关作者^[7,8] 曾认为, 由于调频区选于调速管中央部位, 调速管频率的起伏只造成脉冲间距的变化, 故认为仪器工作将是稳定的。但也有作者^[9] 指出, 这类方案易受微音器效应影响, 稳定性差。根据我们的实验, 当有关影响因素没有被消除或控制以前, 虽然有效带宽为 3 千赫时, 在示波器上可以获得相当于 1.5×10^{-9} M DPPH 的灵敏度, 但带宽显著压缩后, 基线的缓慢起伏与飘移的范围一般超过 5×10^{-11} M DPPH 讯号的大小。因此, 灵敏度的充分利用实际上受到稳定性的限制。在探寻影响这种方案基线波动来源的一系列实验中, 我们认为主要影响因素有三个: 即反射极电压的起伏; 样品腔的微音器效应; 以及微波系统受到偶然性的振动。实验表明, 基线起伏的直接原因是接收系统的噪音中杂有与调场频率相同的干扰电压。它部分起源于调速管反射极受到微小的干扰。如前所述, 由于调速管模的中央区实际上仅是相对平坦, 随着调频区中心在模中央位置左右的偏移(主要由于反射极电压起伏), 进入相检波器的干扰电压的振幅及位相均可发生变化。实验中轻微改变反射极上电压, 使脉冲间距

稍有变化即可造成基线的起伏,若同时再在反射极上施加 1mV 左右的調場频率的电压,則基线来回波动的水平显著大于噪音电平.值得指出,当应用腔作平衡元件,使微波得到很大程度抵消后,这种影响即减小.如果再应用較稳定的調速管电源,將調速管及反射极接綫良好屏蔽,并将調制区尽可能調节在模的正中央部位,上述因素的影响基本上可以消除.其次,进入相检波器的与調場频率一致的干扰电压也来源于諧振腔的微音器效应.調場在腔壁上引起的傅科电流与磁場相互作用可以造成諧振腔的微小振动,后者引起腔固有频率的来回变化,形成一个“频率性

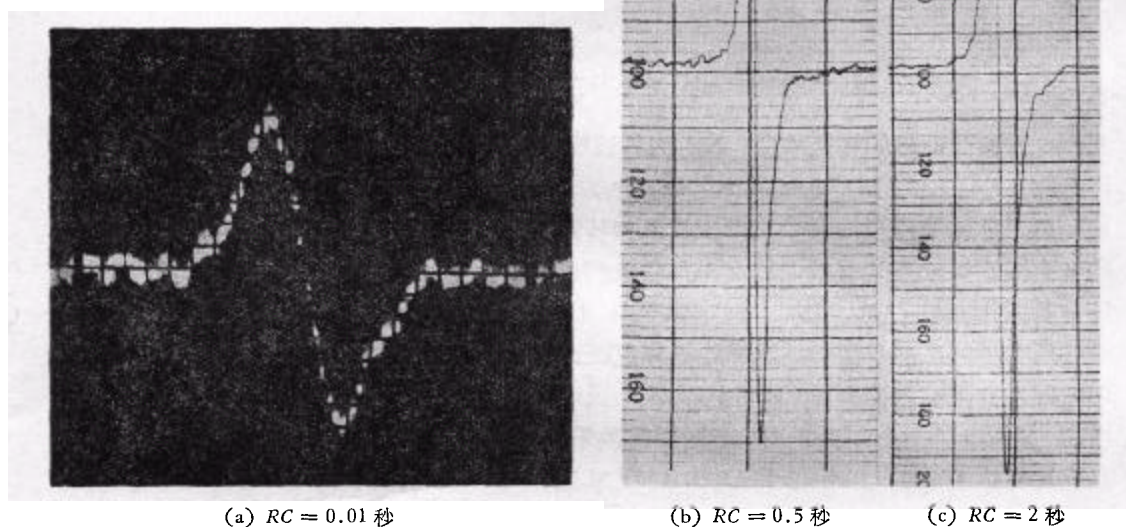


图3 $2.7 \times 10^{-10}\text{M}$ 固体 DPPH 的顺磁共振吸收谱线(一阶微商). 入腔功率 ≈ 10 毫瓦

讯号”.实验表明,它的大小随調場幅度的增加而增大,但与吸收讯号約有 90 度位相差.当用腔作平衡元件时,微音器效应一般比較显著.这种“讯号”的大小及位相也随二个腔的中心频率的相对偏离而变化.当两者相同时,这种干扰电压的基频部分接近于零.因此,在用金属腔工作时,可以調节样品腔的固有频率,使其“对准”平衡腔的固有频率,并調节相检波器参考电压的位相,使这种干扰电压对基线的作用最小.这样,即使样品腔的微音器效应并未完全消除,但最后,它对基线的影响可以降低一个数量级以上.可以設想,如果再能应用塑料制的諧振腔,必要时适当提高小調場的频率,估計能够进一步降低微音器效应的作用.影响稳定性的第三个重要因素是偶然性的机械振动.这种低频調場的仪器对地面震动很敏感,往往造成基线的突然起伏.为了有效地免除这些影响,可以将安置微波系统的支架与地面(或磁铁)間垫放一层柔軟的泡沫塑料;各微波元件之間良好固定.这样,只要在描記谱綫过程中不明显触动微波系统,一般机械性振动的影响可以完全消除.在本节所述三个因素的作用被控制后,基线即相当平稳;其起伏一般与噪音的水平相当(见图4).谱綫的重复性良好;多次描記同一样品的顺磁共振微商綫形,其振幅差别一

般均在平均值的 $\pm 1\%$ 以内。应该指出,用腔作平衡元件而进行长时间实验时,主要由于温度变化而造成二个腔中心频率的偏离可以引起噪音电平增加,基线稍有飘移以及影响谱线的对称性。但这些影响都比较小,而且可以在实验间歇根据 88 千赫脉冲的微小变化及时加以调整。至少在目前灵敏度水平上,这种仪器的稳定性可以满足研究工作的需要。

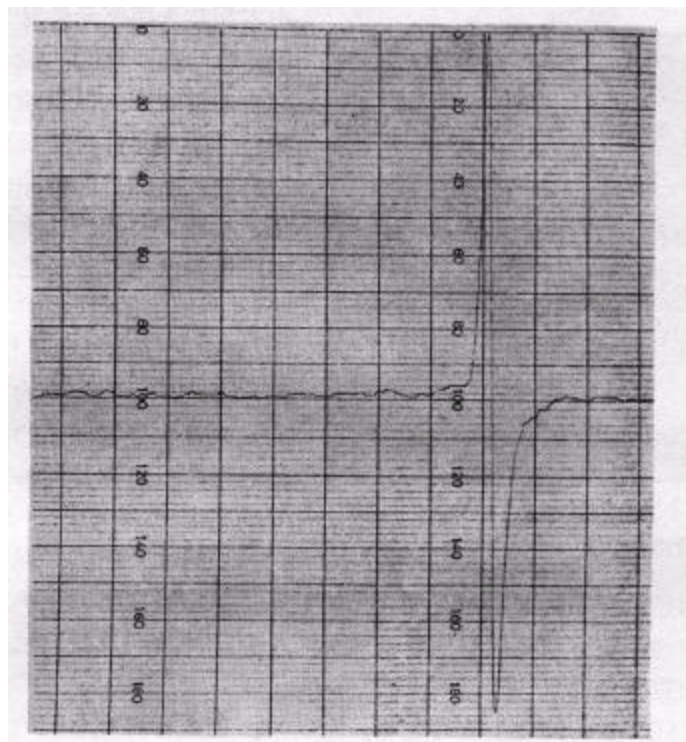


图4 基线的稳定状况

图右侧为 2.7×10^{-30} M DPPH 讯号, $RC = 2$ 秒。图中每二条纵线间隔为 30 秒

这种方案的仪器所显示谱线的分辨率及真实性如何? 文献上缺乏明确的报导。首先考虑谱线的增宽问题。由于调场应用低频,故调场性的谱线增宽可以忽略不计。影响分辨率的主要因素与微波的调频相联系。由于调频的结果,谐振腔内将出现非“单色”的微波。这样,顺磁共振基本条件将变为 $h(\nu_0 \pm \Delta\nu) = g\beta(H_0 \pm \Delta H)$, 即谱线的增宽量有二倍 ΔH 的数值。这种增宽的大小,显然与样品腔谐振曲线的锐度(即与它的品质因素)直接相关。其次,在应用高频调频时,谐振腔内微波的频率变动很快,对于较窄的谱线可能不满足下列条件,即 $\frac{d\omega}{dt} \ll \gamma^2 (\Delta H_{\frac{1}{2}})^2$ ($\frac{d\omega}{dt}$ 为微波圆频率的变动率; γ 为旋磁比; $\Delta H_{\frac{1}{2}}$ 为谱线半宽)。这种原因的失真也可能限制仪器的分辨率。为了验证上述推断,并确定调频调场式仪器的分辨率,我们应用自制的 Q 值较高的谐振腔 ($Q_0 > 15,000$), 反射极调制的频率可在 10—100 千赫范围内变动,观察 Q 值下降以及调制频率增加对半醌样品(碱性乙醇溶液)谱线特征的影响。实验表明,分辨率随样品腔 Q_L 值显著下降而变差;而调制频率由 10 千赫增至 100 千赫并不引起可觉察的影响。在用 44 千赫调频,并保持装有样品的谐振腔的 Q_L 值在 10,000 左右时,所得半醌谱线(图 5)每一个峰最大斜率

点之间的宽度比峰与峰之间的距离要小 7 倍以上。5 个峰均对称且等距，其强度比例也满足 1:4:6:4:1 的关系。与文献资料^[4]对比，可估计本仪器的分辨率达到 10^{-5} 水平。由于所用磁铁在样品范围内均匀度未经精确测定，本仪器所能达到的最高分辨率有待进一步确定。此外，需要用实验阐明的是这种方案所显示的谱线是否混杂有显著的色散成分。

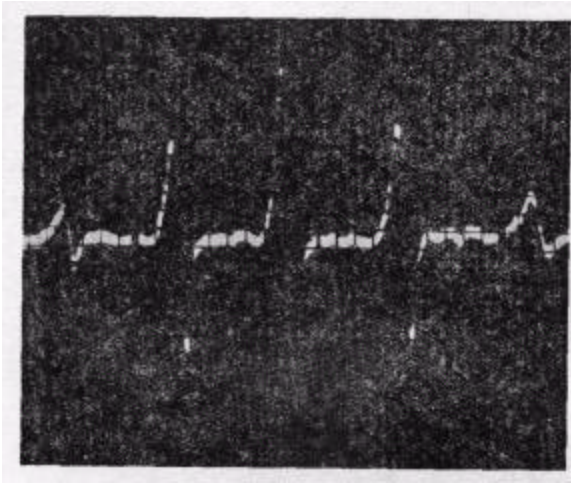


图 5 半醌的顺磁共振吸收谱线
(一阶微商)。RC = 0.01 秒

当不用腔作平衡元件时，色散信号仅能引起脉冲间距之间的微小变化，估计可以自动消除^[8]。但用频率特性很锐的谐振腔作平衡元件时情况又如何？此时，微波检波晶体后的脉冲还在毫伏数量级，故魔 T 桥依然处于位相平衡而振幅不平衡的状态；估计色散信号的大小与吸收信号相比可以忽略不计。在实验中，我们曾仔细观察了 10^{-9} M, 10^{-10} M 固体 DPPH 样品；自由基含量为 10^{-8} M 的炭以及半醌等样品的共振谱线。它们的线形都很对称，其特征与文献上所报导的完全反映 $\chi''(H)$ 的吸收谱线者相同。根据本节所述可以认为，这种仪器

能够比较真实地显示样品的 χ'' 随磁场变化的关系。应当指出，正确调节魔 T 桥的平衡，尽可能保持样品腔有较高的 Q 值以及避免信号在脉冲放大及检波过程中发生失真，是获得良好线形的重要条件。

本仪器在谱线参数的测定上也存在着一些特点。在进行自旋总数的定量时，它不必应用双腔^[5]即可获得较高的准确性。 g 值测量的方法也比较简便。有关用调频调场式顺磁共振仪进行谱线参数测定的详细内容将在有关的方法学资料中介绍。

仪器结构简单。这是调频调场方案原有的特点^[8]。为了提高灵敏度，并保证仪器工作稳定，本仪器多用一个谐振腔作平衡元件并专用一示波器以检查经过检波晶体后的脉冲。但是，此谐振腔正可用来指示调频微波中心频率所在，使这种调频的仪器也能适应定量工作的需要。显示信号的装置一般可以单用一个反应时间较快的描记器。较高稳定度的反射极电源可用于电池（因不消耗电流）。这样，本仪器的结构还是比高频调场方案简单，主要部件也易于维护及调整。

在系统探讨调频调场式方案基本性能的基础上，我们认为，它也存在着一些缺点和局限性。第一，由于应用调频，这类仪器的分辨率受到腔 Q 值的限制，特别当样品的电耗损较大时，影响更为显著。因此，按目前水平，估计难以胜任 0.2 高斯以下的高分辨率工作。第二，与低频调场相联系者，仪器的微波系统对微音器效应及机械振动比较敏感。如前节所述，微音器效应的影响可以显著减低，但其本身尚未消除。第三，由于这类方案省去了稳频系统，因此在实验过程中，尤其在换取样品时，需对微波系统进行及时的调整。用腔作平衡元件时，温度变化所造成的腔频率的相对偏离也需及时调回。这些都增加了微波系统上的操作。第四，由于调频的结果，谐振腔内并不经常保持着较高的微波能量，故样

品不易饱和。这在发挥灵敏度潜力时, 是一个重要的有利因素。但用以进行连续波饱和实验则估计有困难, 最后, 用本仪器可以进行 g 值测量, 但不易获得很高的精确度。从一般研究工作的需要来看, 前二个缺点是主要的。应当指出, 这些缺点虽然都与调频或调场有关, 但依然存在进一步改进的可能性。

在系统探讨本方案特点的基础上, 我们认为, 在不少应用顺磁共振技术的研究领域中(包括生物学在内), 需要仪器具有较高的灵敏度, 适合低温实验, 并能胜任精确的自旋数定量, 但并不要求很高的分辨率时, 这种灵敏度和稳定性均属良好, 而结构又简单易于维护的顺磁共振仪是值得推荐的。

三、结 论

本工作对 3 厘米波段调频调场式顺磁共振仪的基本性能进行系统的实验性探讨。确定了主要影响因素, 并提出有效的改进方法。结果使仪器的基本性能得到显著的提高; 同时, 也指出了本类型仪器的局限性。主要内容可归结如下:

(1) 调速管噪音和晶体噪音是限制灵敏度的主要因素。用谐振腔及相移器组成魔 T 桥的平衡元件以显著降低到达检波晶体的微波功率及其调制度时, 灵敏度达到相当于 2.7×10^{-12} M 固体 DPPH 的水平。(S/N = 1:1; 入腔功率 ≈ 10 毫瓦; RC = 2 秒。)

(2) 反射极电压的起伏, 样品腔的微音器效应以及微波系统偶然性的机械振动是基线起伏和漂移的主要原因。本文提出了降低或消除这些因素影响的方法。结果基线一般能稳定在噪音的电平范围内; 谱线的重复性良好。

(3) 谱线的增宽与微波的调频有关。样品腔的 Q 值决定着仪器的分辨能力。当样品腔的 Q_L 值约为 10,000、调制频率为 44 千赫时, 本仪器的分辨率优于 1×10^{-4} 。

(4) 分辨率受腔 Q 值的限制以及对微音器效应和机械振动比较敏感是本类型仪器目前存在着的主要缺点, 有待进一步改进。

本仪器开始制作阶段, 在技术上曾得到北京大学无线电物理系及董太乾同志的热情帮助, 在此表示深切的感谢。柳瑞广和姜尼娜等同志参加了无线电部件的制作, 邱琦同志参加了各种样品的制备, 在此一并志谢。

参 考 文 献

- [1] Buckmaster, H. A. and Scovil, H. E. D., *Canad. J. Phys.*, **34** (1956), 711.
- [2] Llewellyn, P. M., *J. Sci. Instrum.*, **34** (1957), 236.
- [3] Семёнов, А. Г. и Бдобнов, Н. Н., *П.Т.Э.*, № 1, 1959, стр. 92.
- [4] Hirshon, J. M. and Fraenkel, G. K., *Rev. Sci. Instrum.*, **26** (1955), 34.
- [5] Feher, G., *Bell. Syst. Tech. J.*, **36** (1957), 499.
- [6] Weidner, K. T. and Whitmer, C. A., *Rev. Sci. Instrum.*, **23** (1952), 75.
- [7] Rose-Innes, A. C., *J. Sci. Instrum.*, **34** (1957), 276.
- [8] 董太乾, *物理学报*, **19** (1963), 516.
- [9] Семёнов, А. Г., *П.Т.Э.*, № 5, 1962, стр. 5.
- [10] Misra, H., *Rev. Sci. Instrum.*, **29** (1958), 590.
- [11] Menlkopf, A. F. and Smidt, J., *Rev. Sci. Instrum.*, **32** (1961), 1421.
- [12] Townes, C. H. and Schawlow, A. L., *Microwave Spectroscopy*, McGraw-Hill, 1955, p. 408.
- [13] Teaney, D. T., Klein, M. P. and Portis, A. M., *Rev. Sci. Instrum.*, **32** (1961), 721.
- [14] Venkataraman, B. and Fraenkel, G. K., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77** (1955), 2707.
- [15] Köhnlein, W. and Müller, A., *Free Radicals in Biological Systems*, Academic Press, 1961, p. 113.

**EXPERIMENTAL INVESTIGATION AND IMPROVEMENT ON THE
FUNDAMENTAL CHARACTERS OF ESR SPECTROMETER
WITH FREQUENCY AND MAGNETIC
FIELD MODULATION**

SUN TSUNG-TANG CHAING WEN-CHIA SHUN LIEN-FONG
MAO TIN-FONG

ABSTRACT

After systematic experimental investigations, the chief factors which influence the sensitivity, stability and resolution of the ESR spectrometer have been ascertained. Effective means of improving these characters have been worked out. As a result, the sensitivity has reached 2.7×10^{-12} M DPPH. ($RC = 2$ sec., microwave power into cavity ≈ 10 mw.). The resolution has been found to be better than 1×10^{-4} . The baseline stability has been greatly increased. The main drawbacks inherent in this type of spectrometer has also been discussed.