

厦门大学硕士研究生毕业论文

一种从EPR粉末谱精确提取  
自旋哈密顿及线型参数的拟合方法

系(所、室): 物理系

专 业: 无线电物理

研究方向: 磁共振波谱

研 究 生: 余 明 达

指导教师: 陈贤镨教授

于新生老师协助指导



一九八六年

一种从EPR粉末谱精确提取  
自旋哈密顿及线型参数的拟合方法

摘 要

本文提出一种利用最小二乘法拟合从EPR粉末谱精确提取自旋哈密顿参数的方法。该方法不仅适用于共振磁场可精确解析表出或用微扰法解出的情形，也适用于共振磁场只能通过对角化哈密顿矩阵解出的情形；可拟合不同单晶线型、不同形式哈密顿的多种EPR粉末谱。我们用FORTRAN 77算法语言编写了拟合程序，并在FACOM-M340S中型计算机上拟合了一些粉末样品的一级微商谱，得出了体系的自旋哈密顿和线型参数的拟合值，并从粉末谱定出对应样品的单晶线型。



## 一、 引 言

电子顺磁共振 (EPR) 实验中, 只有求出谱图所对应的自旋哈密顿和线型参数, 才有可能获得有关未配对电子与其周围配位环境的信息。这些参数一般包括反映未配对电子受配位环境影响程度的  $g$  因子、核的超精细或超超精细耦合常数、未配对电子间相互作用的精细耦合常数、核四极耦合常数、单晶线宽等。从粉末谱中直接定出准确的波谱参数一般是很困难的。粉末样品产生的谱线实际上是大量无规取向的顺磁中心形成的系综产生的合成谱。〔1-3〕这些中心一般是各向异性的, 故粉末谱具有较宽的共振区域, 而且常常有一部分顺磁中心的信息由于谱线的严重交迭而被削弱或淹没了。

分析粉末谱一般需借助于电子计算机, 通过对谱线的模拟或拟合来确定波谱参数。通常需先根据谱图的分析确定哈密顿的具体形式, 而后用模拟的方法证实其合理性。哈密顿确定后的工作便是定出模型中的波谱参数以便进一步获得相互作用的定量信息。从文献中我们发现, 绝大多数的参数提取工作采用的是 brute-force 拟合法 (亦称扫描拟合法) 或手动拟合法。brute-force 拟合法是循序地改变每一参数, 通过大量的模拟计算选择出与实验谱最为吻合的理论谱。这种方法计算量严重浪费, 在特定参数较多、粉末谱计算复杂的情况下更是如此。但由于计算程序简单, 拟合过程中较少出现“假收敛”现象, brute-force 方法一般与手动调优相结合, 广泛地应用于实际工作中。Hausler et al〔4〕Bals

et al (7)曾利用该方法对谱线进行拟合, 得出了与表观值不同的哈密顿参数拟合值。其他采用拟合或模拟方法分析EPR粉末谱的作者(8~10)都很少涉及有关如何确定哈密顿参数的具体过程, 仅给出最后的参数值和对应的模拟谱。

实际上利用数学中的优化理论可以有效地避免计算量的浪费, 快速地求出波谱参数。但由于粉末谱的表达式通常为积分函数, 绝大多数情况下无法解析积出; 而且在自旋哈密顿有与对角元相当的大非对角元(即微扰论不适用)的情况下共振磁场亦只能用数值法求出, 使得优化理论在EPR粉末谱拟合中难于直接应用。但在某些情况下, Ibers (11)、Siederer (12)、Lardon (9)曾给出一些粉末谱的解析表式, 利用这些表式就可用现有的调优程序进行拟合了。不过这些表式一般很有局限性, 通常是对应于某种近似、某种线型所得到的。如文献(11、12)中的式子仅适用于洛仑兹线型, 而文献(12)则不考虑跃迁几率因子和线宽的各向异性。文献(11、9)所给出的表式都是吸收线型, 而EPR实验所记录的通常却是一级微商谱。一般地说, 由于不同线型、不同形式的哈密顿和跃迁几率因子, 使得粉末谱的积分函数形式变化莫测。编写一个比较通用的拟合程序是很有意义的, 但至今为止, 我们还未见过文献上有过报道。

在本文我们提出一种用计算机拟合EPR粉末谱的一般方法, 不受线型、哈密顿形式的限制, 不仅适用于共振磁场可解析表示的情形, 也适用于共振磁场只能通过精确对角化自旋哈密顿用数

值法解出的情形。利用该方法，我们用 FORTRAN 77 语言编写了用微扰法求共振磁场情形下粉末谱的拟合程序以及对角化法求共振磁场情形下粉末谱的拟合程序，并用所编程序拟合了自旋哈密顿具有轴对称  $g$  张量的  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  粉末谱，具有完全非对称  $g$  张量且线宽各向异性的  $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  粉末谱和具有同轴轴对称  $g$  张量和超精细耦合张量的登血蓝蛋白粉末谱，得出了各样品的  $g$  张量、超精细耦合张量  $A$  的各分量值，并确定了单独的顺磁中心的共振线线型（对多晶粉末而言即单晶线型）。

以下我们将具体地讨论粉末谱的理论计算问题和拟合方法、拟合程序和拟合结果，并对拟合过程中的一些问题进行讨论。

## 二、粉末谱的理论计算

粉末谱实际上是大量无规取向的顺磁中心形成的系综所产生的合成谱。当这些中心在空间各个方向取向的几率相等时，其吸收谱可以表示成 [2, 13]

$$I(H) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta d\varphi \sum_m P_m(\theta, \varphi) \left| \frac{\partial H_m(\theta, \varphi)}{\partial h\nu} \right| f_m \left( \frac{H - H_m(\theta, \varphi)}{\Delta H_m(\theta, \varphi)} \right) \quad (2.1)$$

其中  $(\theta, \varphi)$  为塞曼场在  $g$  张量主轴坐标中的取向， $H_m(\theta, \varphi)$  为第  $m$  个共振分量的共振磁场， $P_m(\theta, \varphi)$  和  $f_m \left( \frac{H - H_m(\theta, \varphi)}{\Delta H_m(\theta, \varphi)} \right)$  分别为吸收跃迁几率和顺磁中心的吸收线型， $f_m$  对各分量可以有不同的形式， $\Delta H_m(\theta, \varphi)$  为吸收线的线宽，一般是随角度变

变化的。EPR实验一般记录的是吸收线的一级微商谱，我们将

(2.1) 式对H求导便得

$$Q(H) = \frac{dI(H)}{dH} = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta d\varphi \sum_m p_m(\theta, \varphi) \left| \frac{\partial H_m}{\partial h} \right| f'_m \left( \frac{H-H_m}{\Delta H_m} \right) \quad (2.2)$$

其中  $f'_m$  为  $f_m$  的微商线型。对高斯和洛仑兹线型分别有

$$f'_G \left( \frac{H-H_0}{\Delta H} \right) = y'_m \left( \frac{H-H_0}{\frac{1}{2}\Delta H_{pp}} \right) \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{H-H_0}{\frac{1}{2}\Delta H_{pp}} \right)^2 \right] \quad (2.3)$$

$$f'_L \left( \frac{H-H_0}{\Delta H} \right) = y'_m \left( \frac{H-H_0}{\frac{1}{2}\Delta H_{pp}} \right) \left[ 1 + \frac{4}{3} \left( \frac{H-H_0}{\frac{1}{2}\Delta H_{pp}} \right)^2 \right]^{-2} \quad (2.4)$$

$y'_m$  为幅度因子， $H_0$  为共振磁场位置， $\Delta H_{pp}$  为微分线的峰-峰宽度，与吸收线的半高宽  $\Delta H_{\frac{1}{2}}$  的关系如下：

$$\Delta H_{\frac{1}{2}}^G = (2 \ln 2)^{1/2} \Delta H_{pp}^G \quad (2.5)$$

$$\Delta H_{\frac{1}{2}}^L = \sqrt{3} \Delta H_{pp}^L \quad (2.6)$$

设研究体系的自旋哈密顿为  $\mathcal{H}(\vec{H})$ ， $\vec{H}$  为外加塞曼场强度，则对应于第  $m$  个跃迁 ( $i \rightarrow j$  的跃迁)，共振磁场  $\mathcal{H}_m(\theta, \varphi)$  满足

$$h\nu = E_j(H_m) - E_i(H_m) = \Delta E_m \quad (2.7)$$

$\nu$  为微波频率， $E_i$  ( $i=1, 2, \dots, n$ ) 为  $\mathcal{H}$  的能量本征值

$$\mathcal{H}|\varphi_i\rangle = E_i|\varphi_i\rangle \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (2.8)$$

$|\varphi_i\rangle$  为对应于  $E_i$  的本征波函数。共振磁场  $H_m$  当哈密顿非对角元远小于对角元时可用微扰法求出，写成解析式。当微扰论不适用时则须对角化哈密顿，求出能级差，而后利用拟合的方法经

迭代求出。我们在后面将作具体的描述。

跃迁几率  $P_m(\theta, \varphi)$  为微波磁场分量在垂直于  $\vec{H}_0$  的各方向所诱导的跃迁几率的平均。van Veen (13) 计算得到

$$P_m(\theta, \varphi) = \frac{\pi}{2} \beta^2 H_1^2 \left[ |\langle \varphi_i | g_x \cos \theta \cos \varphi \hat{S}_x + g_y \cos \theta \sin \varphi \hat{S}_y - g_z \sin \theta \hat{S}_z | \varphi_j \rangle|^2 + |\langle \varphi_i | g_x \sin \varphi \hat{S}_x - g_y \cos \varphi \hat{S}_y | \varphi_j \rangle|^2 \right] \quad (2.9)$$

$\hat{S}_i$  ( $i=x, y, z$ ) 为电子自旋算符,  $\beta$  为 Bohr 磁子,

$|\partial H_m / \partial h \nu|$  的计算可参照文献 (31) 如下计算得到:

$$\left| \frac{\partial H_m}{\partial h \nu} \right| = \left( \frac{\partial |\Delta E_m|}{\partial H} \right)^{-1} = \left| \frac{\partial E_j}{\partial H} - \frac{\partial E_i}{\partial H} \right|^{-1} \quad (2.10)$$

粉末谱还有另一等价的表式 (4.18)

$$Q(H) = \int_{H_1}^{H_2} S' \left( \frac{H-H'}{\Delta H} \right) S(H') dH' \quad (2.11)$$

其中

$$S(H') = \frac{1}{4\pi \Delta H'} \int_{H'}^{H'+dH'} d\Omega P(\Omega) \quad (2.12)$$

称为粉末谱的形状函数 (Shape function), 表示某一顺磁中心共振于  $H - H' + dH'$  磁场范围内的几率, 磁场在这些中心的主轴坐标中取向于  $d\Omega$  的立体角内。  $P(\Omega)$  为两能级间的跃迁几率,  $H_1, H_2$  为发生共振的磁场范围。

与早期有关 EPR 粉末谱的文献一样, (2.11) 式没有包含  $|\partial H'/\partial h\nu|$  因子。在我们的计算中将考虑该因子的影响, 并把 (2.11) 写成较一般的形式:

$$Q(H) = \sum_m \int_{H_1}^{H_3} f'_m \left( \frac{H-H'_m}{\Delta H_m} \right) \left| \frac{\partial H'_m}{\partial h\nu} \right| S(H'_m) dH'_m \quad (2.13)$$

通常  $|\partial H'_m/\partial h\nu|$  和  $S(H'_m)$  很难写成  $H'_m$  的函数, 一般较少用 (2.11) 或 (2.13) 计算粉末谱。但若忽略精细或超精细作用对上述两因子的影响, 则

$$\left| \frac{\partial H'_m}{\partial h\nu} \right| \doteq 1/(g\beta) \quad (2.14)$$

而  $S(H)$  可采用 Kneubühl<sup>[20]</sup> 得到的表达式:

轴对称  $g$  张量情形下,

$$S(H) = C(1+H_{\parallel}^2 H^2) / [(H^2-H_{\perp}^2)(H_{\parallel}^2+H_{\perp}^2)]^{\frac{1}{2}} \quad (2.15)$$

其中  $C$  为与  $H$  无关的常数因子。

完全非对称  $g$  张量情形下, 设  $H_1 < H_2 < H_3$

若  $H_2 < H < H_3$

$$S(H) = CH^{-2} \{ (H_3^2 - H_2^2)(H^2 - H_1^2) \}^{-\frac{1}{2}} \times \\ \times \{ (H^2 H_3^2 + H_1^2 H_2^2) (F(\frac{\pi}{2}, k) - E(\frac{\pi}{2}, k)) + \\ + (H^2 H_2^2 + H_1^2 H_3^2) E(\frac{\pi}{2}, k) \}$$

若  $H_1 < H < H_2$



$$S(H) = CH^{-2} \left( (H_3^2 - H^2)(H_2^2 - H_1^2) \right)^{-\frac{1}{2}} \times \\ \times \left\{ (H^2 H_1^2 + H_2^2 H_3^2) \left( F\left(\frac{\pi}{2}, k^{-1}\right) - E\left(\frac{\pi}{2}, k^{-1}\right) \right) + \right. \\ \left. + (H^2 H_2^2 + H_1^2 H_3^2) E\left(\frac{\pi}{2}, k^{-1}\right) \right\} \quad (2-16)$$

此处

$$k^2 = \frac{(H_3^2 - H^2)(H_2^2 - H_1^2)}{(H_3^2 - H_2^2)(H^2 - H_1^2)} \quad (2-17)$$

$$H_i = h\nu / (g_i \beta) \quad (i=1, 2, 3) \quad (2-18)$$

$F(\pi/2, k)$  和  $E(\pi/2, k)$  分别为第一和第二类完全椭圆积分:

$$F\left(\frac{\pi}{2}, k\right) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{dx}{\sqrt{1 - k^2 \sin^2 x}}$$

$$E\left(\frac{\pi}{2}, k\right) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1 - k^2 \sin^2 x} dx$$

实际上, 这种近似一般情况下是合理的。Kneubühl (20) 曾证明当精细或超精细作用常数远小于塞曼场时  $S(H)$  的近似计算对粉末谱形状的影响可以忽略。这种情况下, 用 (2-13) 计算粉末谱是比较方便的, 因为积分过程中共振磁场被作为积分变量, 不必计算它在各角度下的值。

在附录中, 我们给出了对应于不同的自旋哈密顿采用微扰法计算共振磁场时粉末谱的一些常用具体表式。

下面给出数值法求共振磁场的具体方法。

在 Misra (18) 提出用最小二乘法计算共振磁场之前, 一

般采用 brute-force 方法。我们将其简单介绍一下。

1, j 能级间的跃迁发生在磁场 H 满足

$$x_{ij}(H) \equiv |E_j(H) - E_i(H)| - h\nu = 0 \quad (2.19)$$

对一系列的磁场值计算  $x_{ij}(H_n)$  ( $n=1, 2, \dots, N$ ), 当

$$x_{ij}(H_n) \cdot x_{ij}(H_{n+1}) < 0$$

则在  $H_n$  与  $H_{n+1}$  之间有  $H_m$  使  $x_{ij}(H_m) = 0$ 。通过不断内插逼近, 可求得共振磁场  $H_m$ 。这种算法的缺点是计算量大。

Misra 在 76 年提出用最小二乘法拟合共振磁场。如果知道了某一角度下共振磁场值  $H(\theta, \varphi)$ , 以其为初值, 用最小二乘法拟合, 使

$$S = (|E_j - E_i| - h\nu)^2 \quad (2.20)$$

极小, 就可拟合出  $H(\theta + \delta\theta, \varphi)$ 。如此不断迭代, 求得各个不同角度下的共振磁场值。

拟合中采用牛顿调优法, 迭代公式为

$$H_{k+1} = H_k + \lambda_k p_k \quad (\lambda_k > 0) \quad (2.21)$$

$$p_k = -\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{H_k} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial H^2}\right)_{H_k}^{-1} \quad (2.22)$$

$p_k$  为调优方向,  $\lambda_k$  为步长因子。由 (2.20) 可求出

$$\partial S / \partial H = 2(E_j - E_i)(|\Delta E| - h\nu) \left( \frac{\partial E_j}{\partial H} - \frac{\partial E_i}{\partial H} \right) / |\Delta E| \quad (2.23)$$

$$\partial^2 S / \partial H^2 = 2 \left( \frac{\partial E_j}{\partial H} - \frac{\partial E_i}{\partial H} \right)^2 + (|\Delta E| - h\nu)(E_j - E_i) \times$$

$$\times \left( \frac{\partial^2 E_j}{\partial H^2} - \frac{\partial^2 E_i}{\partial H^2} \right) / |\Delta E| \quad (2.24)$$

其中

$$\Delta E = E_j - E_i$$

而 Misra (18) 给出:

$$\partial E_i / \partial H = \text{Tr} \left[ \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial H} (|\psi_i\rangle \langle \psi_i|) \right] \quad (2.25)$$

$$\partial^2 E_i / \partial H^2 = \sum_n \text{Tr} \left[ \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial H^2} (|\psi_i\rangle \langle \psi_i|) \right] / (E_i - E_n) + \text{c.c.} \quad (2.26)$$

其中  $\text{Tr}$  代表求迹,  $(|\psi_n\rangle \langle \psi_i|)_{\text{Tr}} = |\psi_i\rangle \langle \psi_n|$  为  $|\psi_i\rangle$  与自身的外积, c.c. 代表前一项的复共轭。这两个式子适合于数值计算。

拟合中一般从  $\theta = 0$  开始。H ( $\theta = 0$ ) 的值可从微扰法算得的值为初值进行拟合得到, 也可用 brute-force 算法得到。

共振磁场数值求出后, 对 (2.2) 或 (2.13) 进行数值积分就可算出粉末谱。

在我们的计算中, 为快速起见, 共振磁场的拟合点不选得太密, 两个拟合点间的共振磁场由插值求出。

### 三、EPR 粉末谱的拟合方法

从上面的讨论和附录我们可以发现, EPR 粉末谱的形式一般可归结为以下两种:

$$Q(H) = \int_{x_L(\vec{a})}^{x_U(\vec{a})} F(H, \vec{a}, x) dx \quad (3.1)$$

或

$$Q(H) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} F(H, \vec{a}, \theta, \varphi) d\theta d\varphi \quad (3.2)$$

其中  $F$  为各种具体形式的被积函数, 仅当共振磁场可解析表出时,  $F$  才有完全的解析式。  $\vec{a}$  为波谱参数, 如  $\underline{g}$ 、 $\underline{A}$ 、 $\underline{D}$  的各分量和线宽等。  $x_U(\vec{a})$ 、 $x_L(\vec{a})$  分别为含有参数的积分上、下限。若  $Q(H)$  表成对  $\theta$  的积分, 则  $x_L$ 、 $x_U$  为常数。

本文采用 DFP 算法 [24] 对实验谱进行拟合。该算法只须计算残差  $\chi^2$  的一阶导数, 而且有类似于牛顿算法的二阶收敛速率。下面具体讨论粉末谱的拟合步骤。

对实验谱  $e(H)$  进行离散采样, 可得一组分立值  $e(H_i)$  ( $i=1, 2, \dots, n_d$ ),  $n_d$  为采样数据点的数目。根据对样品性质的研究和对实验谱的初步分析, 可以假定出具体的理论模型——包括定出哈密顿的形式、线型类型, 并从谱图中估计出参数的值。以这些初值计算理论谱  $Q(H_i, \vec{a})$ , 则理论谱与实验谱的残差为

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{n_d} [Q(H_i, \vec{a}) - e(H_i)]^2 \quad (3.3)$$

DFP 算法中, 第  $k$  次迭代的调优方向为

$$\vec{P}_k = \vec{H}_k \cdot \vec{g}_k \quad (3.4)$$

$\vec{g}_k$  为  $\chi^2$  对  $\vec{a}$  的梯度,  $\vec{H}_k$  为 DFP 校正矩阵, 可由  $\vec{g}_k$  与参量变化量构成 (参见附录)。故 DFP 算法中只要求出  $\vec{g}_k$  就可

进行调优。将 (3.3) 式对  $a_l$  求导, 得到  $\vec{g}_k$  的第  $l$  分量:

$$(\vec{g}_k)_l = 2 \sum_{i=1}^{n_d} [Q(H_i, \vec{a}^k) - e(H_i)] \frac{\partial Q(H_i, \vec{a}^k)}{\partial a_l} \quad (3.5)$$

$\vec{a}^k$  为第  $k$  次迭代中  $\vec{a}$  的值。若  $Q(H)$  具有 (3.1) 的形式, 利用上下限含有变量的积分函数求导公式 (25) 可得

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q(H)}{\partial a_l} = & \int_{x_1(\vec{a})}^{x_u(\vec{a})} \frac{\partial}{\partial a_l} F(H, \vec{a}, x) dx + \frac{\partial x_u(\vec{a})}{\partial a_l} \cdot F(H, \vec{a}, x_u) \\ & - \frac{\partial x_l(\vec{a})}{\partial a_l} \cdot F(H, \vec{a}, x_l) \end{aligned} \quad (3.6)$$

若  $Q(H)$  具有 (3.2) 形式, 则

$$\frac{\partial Q(H)}{\partial a_l} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{\partial}{\partial a_l} F(H, \vec{a}, \theta, \varphi) d\theta d\varphi \quad (3.7)$$

利用 (3.5) — (3.7) 求出  $(\vec{g}_k)_l$  ( $l=1, 2, \dots, N$ ) 后, 就可进行第  $k$  次的迭代计算, 找出  $\vec{a}^{k+1}$  使  $\chi^2(\vec{a}^{k+1}) < \chi^2(\vec{a}^k)$ , 如此往复直至求得  $\vec{a}^S$ , 使  $\chi^2(\vec{a}^S) < \epsilon$ ,  $\epsilon$  为给定精度。当理论模型正确时,  $\vec{a}^S$  即为所求的参数值。

注意到 (3.6)、(3.7) 中需要计算  $F$  对参数的导数。当  $F$  可以完全解析表示时, 根据微分法则就可算出  $\partial F / \partial a_l$ 。然而当共振磁场用数值法求解时,  $F$  则无法完全解析表示,  $\partial F / \partial a_l$  也只能用数值法求出。这种情况下粉末谱的计算一般都采用对角度的数值积分算法, (13, 27, 10) 敬

$$F(H, \vec{a}, \theta, \varphi) = \sum_m \left| \frac{\partial H_m}{\partial h\nu} \right| P_m(\theta, \varphi) f'_m \left( \frac{H - H_m}{\Delta H_m} \right) \sin \theta \quad (3.8)$$

其中

$$H_m = H_m(\theta, \varphi)$$

必须注意， $F$  中前三个因子都是  $\vec{a}$  的函数，只要求出它们各自对  $a_l$  的导数  $D_h, D_p, D_f$  就可得  $\partial F / \partial a_l$ ，其中

$$D_h = \frac{\partial}{\partial a_l} \left| \frac{\partial H_m}{\partial h\nu} \right|$$

$$D_p = \frac{\partial P_m}{\partial a_l}$$

$$D_f = \frac{\partial f'_m}{\partial a_l}$$

从 (2.10) 式得

$$\begin{aligned} D_h &= \frac{\partial}{\partial a_l} \left| \frac{\partial E_j}{\partial H} - \frac{\partial E_i}{\partial H} \right| \\ &= \left( \frac{\partial H_m}{\partial h\nu} \right)^3 \left| \frac{\partial^2 E_j}{\partial a_l \partial H} - \frac{\partial^2 E_i}{\partial a_l \partial H} \right| \left/ \left| \frac{\partial H_m}{\partial h\nu} \right| \right. \quad (3.9) \end{aligned}$$

$\partial^2 E / (\partial a_l \partial H)$  的计算与  $\partial^2 E / \partial H^2$  ((2.26) 式) 类似，可由附录查到。

从  $P_m(\theta, \varphi)$  的表式 (2.9) 知道，计算  $D_p$  得先计算

$$\langle \hat{S}_k \rangle_{i,j,k} = \frac{\partial \langle \psi_i | \hat{S}_k | \psi_j \rangle}{\partial a_l} \quad (k=x, y, z) \quad (3.10)$$

其中  $\hat{S}_k$  为电子自旋算符。可算得 (详见附录) :

$$\langle \hat{S}_k \rangle_{ij,l} = \sum \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial a_l} (|\psi_m\rangle \langle \psi_n|) \hat{S}_k (|\psi_j\rangle \langle \psi_i|) / (3.11)$$

故  $(E_n - E_m) + c.c.$

$$D_p = (\pi/2) \beta H^2 \{ (\langle \psi_n | g_x \cos\theta \cos\varphi \hat{S}_x + g_y \cos\theta \sin\varphi \hat{S}_y - g_z \sin\theta \hat{S}_z | \psi_j \rangle) (\cos\theta \cos\varphi \langle g_x \hat{S}_x \rangle_{ij,l} + \cos\theta \sin\varphi \langle g_y \hat{S}_y \rangle_{ij,l} - \sin\theta \langle g_z \hat{S}_z \rangle_{ij,l}) + (\langle \psi_n | g_x \sin\varphi \hat{S}_x - g_y \cos\varphi \hat{S}_y | \psi_j \rangle) (\sin\varphi \langle g_x \hat{S}_x \rangle_{ij,l} - \cos\varphi \langle g_y \hat{S}_y \rangle_{ij,l}) \} + c.c. \quad (3.12)$$

而  $\langle g_k \hat{S}_k \rangle_{ij,l} = (\partial g_k / \partial a_l) \langle \hat{S}_k \rangle_{ij} + g_k \langle \hat{S}_k \rangle_{ij,l}$

另外  $D_f = \frac{\partial f'}{\partial a_l} \Big|_{H_m} + \frac{\partial f'}{\partial H_m} \cdot \frac{\partial H_m}{\partial a_l} \quad (3.13)$

其中共振磁场对参数的导数由 Van Veen [13] 给出:

$$\frac{\partial H_m}{\partial a_l} = - \frac{\partial \Delta E}{\partial a_l} / \frac{\partial \Delta E}{\partial H} = - \left( \frac{\partial E_j}{\partial a_l} - \frac{\partial E_i}{\partial a_l} \right) / \left( \frac{\partial E_j}{\partial H} - \frac{\partial E_i}{\partial H} \right) \quad (3.14)$$

$\partial E_i / \partial H$  已由 (2.25) 式给出, 而类似地 (26)

$$\frac{\partial E_i}{\partial a_l} = \text{Tr} \left[ \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial a_l} (|\psi_i\rangle \langle \psi_i|) \right] \quad (3.15)$$

综合 (3.9), (3.12), (3.13), 得

$$\frac{\partial F}{\partial a_l} = \sum_m \left[ D_n P_m S' + \left| \frac{\partial H_m}{\partial h\nu} \right| D_p S' + \left| \frac{\partial H_m}{\partial h\nu} \right| P_m D_f \right] \sin\theta \quad (3.16)$$

#### 四、 计算程序的设计和描述

利用上节所提出的拟合方法，我们用 FORTRAN77 算法语言编写了 EPR 粉末谱的拟合程序：POWFITP 和 POWFITD，前者用微扰法求共振磁场拟合粉末谱，后者则用哈密顿精确对角化法求共振磁场拟合粉末谱（该程序仅考虑轴对称情况）。

这两个程序含的外部过程程序段如表 4·1 所示。

POWFITP 和 POWFITD 的主程序 MAINP 和 MAIND 基本上是一样的。大体上含有 i) 数据输入部分；ii) 理论模拟谱计算部分；iii) DFP 调优部分；iv) 数据输出部分（包括给出实验谱和拟合谱吻合情况的图形）。主程序的框图如图 4·1 所示。

下面我们具体描述拟合程序中几个主要部分及设计思想。

##### 1. 数据输入部分

MAINP 和 MAIND 中数据的输入大体上一样。首先在参数语句中定义拟合参数的个数  $N$ 、实验谱的取样点数  $ND$ ，并从数据库文件读入拟合参数的初值  $P(I)$ ，( $I=1, 2, \dots, N$ )，微波频率  $FREQ$ （单位为  $HZ$ ），实验点数据（磁场值  $H(I)$ ，幅度值  $E(I)$ ，( $I=1, 2, \dots, ND$ )) 以及如下程序参数和标志量：

$NI$  —— 积分重数。

$LD$  —— 积分区域分割数。

$LDF$  —— 共振磁场拟合数目。

$LSHAP$  —— 线型标志量。取 0 为高斯线型；取 1 为洛仑兹线型。



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库