

# Mosfit2016, Mode d'emploi

## Fittage des spectres Mossbauer Fe 57 (et Sn 119)

François Labbé

25 août 2016

Mosfit2016 est la refonte en Fortran95 de Mosfit, programme en Fortran66 dont la première version (hors cartes perforées) date de 1983. Les calculs de spectres théoriques de Mosfit étaient faits par un sous-programme dérivé du programme "Spectres Théoriques de Fe 57 poudre ou monocristal en champ effectif" (SPTH). Bien que la structure du code ait été profondément revisitée dans Mosfit-2016, les équations originelles sont toujours utilisées, telles que présentées dans la thèse de F. Varret (Étude par Effet Mossbauer de composés Ioniques et Ferriques).

Ce programme permet de réaliser l'ajustement de spectres théoriques à des spectres expérimentaux par une méthode de moindres carrés. Il permet d'obtenir une valeur ajustée pour les paramètres suivants : déplacement isomérique, largeur de raie, intensité globale d'absorption, séparation quadrupolaire, paramètre d'asymétrie, champ hyperfin, angles polaires du champ hyperfin et de la direction du rayonnement dans les axes du gradient de champ électrique.

Chaque paramètre est, au choix, bloqué ou ajustable. À l'intérieur d'un même spectre, on peut utiliser soit une largeur de raie unique, soit des largeurs différentes éventuellement ajustables.

On peut ajuster jusqu'à la somme de 40 spectres théoriques à un spectre expérimental. Une procédure particulièrement aisée est utilisée pour ajuster les distributions de paramètres hyperfins. Un paramètre hyperfin ajustable peut être commun à plusieurs de ces spectres. Un paramètre peut être astreint à satisfaire une relation le liant à plusieurs paramètres ajustable. Une modification du module **connex** et une re-compilation du programme sont nécessaires pour ajouter de nouvelles relations.

On peut également tenir compte d'un bruit de fond de hauteur ajustable ou fixée dont le profil est donné dans le fichier d'entrée.

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Spectres théoriques</b>	<b>3</b>
1.1	Sous-spectres . . . . .	3
1.1.1	Description d'un sous-spectre . . . . .	3
1.1.2	Largeur des raies d'un sous-spectre . . . . .	4
1.1.3	Étapes de la lecture d'un sous-spectre . . . . .	4
1.1.4	Distribution arithmétique et affichage de groupes de sous-spectres . . . . .	5
1.2	Calcul des spectres théoriques . . . . .	6
1.2.1	Éléments de matrice du Hamiltonien . . . . .	6
1.2.2	Fonctions d'onde et énergies . . . . .	7
1.2.3	Habillage des raies . . . . .	9
1.3	Cycloïde . . . . .	9
<b>2</b>	<b>Ajustement en moindres carrés</b>	<b>10</b>
<b>3</b>	<b>Organisation du programme</b>	<b>12</b>
3.1	Modules . . . . .	12
3.2	Nomenclature . . . . .	12
3.3	Documentation interne du code . . . . .	12
<b>4</b>	<b>Entrée des données</b>	<b>14</b>
4.1	Options . . . . .	14
4.2	Fichier d'entrée . . . . .	16
4.2.1	Composition d'un fichier d'entrée . . . . .	16
4.2.2	Exemple de fichier d'entrée . . . . .	18
4.2.3	Utilisation du fichier d'entree . . . . .	19
4.3	Sorties . . . . .	20
<b>5</b>	<b>Module Connex</b>	<b>21</b>
<b>6</b>	<b>Remarques</b>	<b>22</b>
6.1	Calculer et tracer des spectres théoriques . . . . .	22
6.2	Comparer et tracer un spectre théorique et un spectre expérimental	22
6.3	Remarques importante . . . . .	22

# 1 Spectres théoriques

## 1.1 Sous-spectres

### 1.1.1 Description d'un sous-spectre

Pour rendre compte d'un spectre expérimental, on peut utiliser jusqu'à 40 sous-spectres théoriques. Chaque sous-spectre est défini par une liste de paramètres hyperfins (Table 1), dont les valeurs initiales sont données dans le fichier d'entrée (voir 4.2). Ces paramètres hyperfins sont donnés dans un ordre précis (Table 2). Leurs options d'ajustements sont contenues dans le tableau NB. La valeur de NB(I) indique comment le I<sup>ème</sup> paramètre doit être ajusté au cours de l'affinement en moindres carrés (Table 3).

La variable MONOC indique s'il s'agit d'un monocristal, et la variable IOGV indique si des relations lient la largeur des raies du sous-spectre entre elles (voir §1.1.2).

TABLE 1 – Paramètres hyperfins

Paramètre	Description
DI	Déplacement isomérique
GA	Demi-largeur ( $\text{mm.s}^{-1}$ ), commune aux raies du spectre
H1	Intensité totale (nombre de coups)
SQ	Interaction quadrupolaire
CH	Champ interne (kOe)
ETA	Paramètre d'asymétrie
THETA	Angles polaires du champ interne
GAMA	dans les axes principaux du gradient (degrés)
BETA	Angles polaires de la direction du
ALPHA	rayonnement (mêmes axes que pour THETA,GAMA)

TABLE 2 – Ordre de rangement des paramètres hyperfins

I	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Paramètre	DI	GA	H1	SQ	CH	ETA	THETA	GAMA	BETA	ALPHA

TABLE 3 – Type d'ajustement des paramètres hyperfins

NB(I)=0	Le I <sup>ème</sup> paramètre est fixé
NB(I)=1	Le I <sup>ème</sup> paramètre est ajustable
NB(I)=2	Le I <sup>ème</sup> paramètre est ajusté de manière identique au I <sup>ème</sup> paramètre du spectre précédent.
NB(I)=3	Le I <sup>ème</sup> paramètre est relié à d'autres paramètres ajustables. Il n'est pas ajusté directement, mais par l'intermédiaire d'une relation définie dans le module CONNEX.

### 1.1.2 Largeur des raies d'un sous-spectre

Plusieurs types d'ajustement sont possibles pour les raies d'un sous-spectre, selon la valeur donnée à l'option **IOGV** (voir Table 4). La valeur de **IOGV** pour chaque sous-spectre est spécifiée dans le fichier d'entrée du programme (voir §4.2). Pour un sous-spectre :

- Si **IOGV** = 0, toutes les raies ont la largeur **GA**, et leur ajustement dépend donc de la valeur donnée à **NB(2)**,
- si **IOGV** = 1 ou 2, **GA** est automatiquement non ajustable (**NB(2)**=0),
- si **IOGV** = 3, on peut ajuster :
  - La largeur d'un certain nombre de raies de manière commune (**NB(2)**=1, **NG(I)**=0),
  - La largeur des autres raies de manière indépendante (**NG(I)**=1).

TABLE 4 – Type d'ajustement des raies d'un sous-spectre selon la valeur de l'option **IOGV**

<b>IOGV</b> =0	Largeur unique pour toutes les raies, ajustable si <b>NB(2)</b> =1 ou 2
<b>IOGV</b> =1	Spectre quadrupolaire à raies de largeurs différentes (2 largeurs indépendantes)
<b>IOGV</b> =2	Spectre magnétique formé de trois doublets symétriques d'intensité 3,2,1 (3 largeurs différentes)
<b>IOGV</b> =3	Cas général, les tableaux <b>NG</b> et <b>GV</b> sont alors utilisés : <b>NG(I)</b> =0 : La I <sup>ème</sup> largeur correspond à la valeur ajustée/fixée pour <b>GA</b> <b>NG(I)</b> =1 : Ajustement indépendant de la I <sup>ème</sup> largeur à partir de la valeur initiale <b>GV(i)</b> <b>GV(I)</b> : Valeur initiale de la I <sup>ème</sup> largeur

### 1.1.3 Étapes de la lecture d'un sous-spectre

Lors de la lecture du sous-spectre numéro **NT**, le programme effectue les étapes suivantes :

- Les paramètres hyperfins sont placés dans le tableau **BT(I,NT)**, et la valeur de **MONOC** est placée dans **MONOT(NT)**,
- Les paramètres d'ajustements **NB(I)** sont rangés dans le tableau **NBT(I,NT)**,
- Les paramètres hyperfins définis comme ajustables (**NB(I)**≠0) sont placés dans le tableau **B**. C'est ce tableau qui constituera le vecteur à ajuster lors de l'affinement,
- Dans l'alternative où les largeurs de raies ne sont pas identiques (**IOGV**≠0), les valeurs initiales des largeurs variables sont introduites dans le tableau **GVT(J,NT)** (**J**=1 à 8).

Les tableaux **IAD** et **IADG** permettent d'assurer la correspondance entre **B** (qui ne contient que les paramètres ajustables) et les tableaux **BT** et **GVT** (qui contiennent l'ensemble des paramètres qui permettent de calculer les sous-spectres).

$$\begin{aligned}
 \text{IAD(I,NT)} &= \text{adresse dans le tableau B du paramètre hyperfin BT(I,NT)} \\
 \text{IADG(J,NT)} &= \text{adresse dans le tableau B de la largeur de raie GVT(J,NT)}
 \end{aligned}$$

#### 1.1.4 Distribution arithmétique et affichage de groupes de sous-spectres

Il est possible de contruire une distribution de sous-spectres selon une progression arithmétique. Une fois l'affinement réalisé, il est également possible de regrouper et sommer certains des sous-spectres lors de l'affichage des résultats. Ainsi, dans la plupart des cas, on cherchera principalement à regrouper les sous-spectres de la distribution, mais ce n'est pas obligatoire. C'est l'utilisateur qui choisi quels sous-spectres il souhaite regrouper, selon ses besoins.

**Définition d'une distribution de sous-spectres** Le premier spectre de la distribution porte le numéro **NS1**, le dernier sous-spectre porte le numéro **NS2**. Le premier sous-spectre de la distribution est défini par les paramètres hyperfins :

**DIO SQO CHO TETAO ETAO GAMAO BETAO, ALPHAO MONOCO.**

On définit également **PDI**, **PSQ**, **PCH** et **PTHETA**, qui sont les pas de la distribution. Les paramètres hyperfins **DIO**, **SQO**, **CHO** et **THETAO** des sous-spectres de la distribution sont incrémentés de ces valeurs, du spectre **NS1** au spectre **NS2** inclus.

Toutes les raies de tous les sous-spectres de la distribution ont la même largeur. L'intensité des raies de chacun des sous-spectres est prise égale à **H1** pour tous au départ.

Les paramètres de tous les sous-spectres de la distribution obéissent aux mêmes options d'ajustement définies par **NB0**, équivalent de **NB**.

**Affichage de groupes de sous-spectres** L'affichage de groupes de sous-spectres se fait si **I0(17)=1** (voir 4.1). Les groupes de sous-spectres sont alors spécifiés dans le tableau **GRASS**. Le Ième groupe s'étend du sous-spectre **GRASS(2i-1)** au sous-spectre **GRASS(2i)**.

Exemple :

**GRASS = [1 3 5 6 7 7 0 0 0 0]**

Trois groupes de spectres sont définis : le groupe contenant les spectres 1, 2 et 3, le groupe contenant les spectres 5 et 6, et le groupe contenant uniquement le spectre 7.

## 1.2 Calcul des spectres théoriques

Cette section reprend en grande partie, parfois littéralement, le chapitre 4 de la thèse de F. Varret [1].

Le calcul des spectres théoriques se fait en 4 étapes :

- Écriture des éléments de matrice des hamiltoniens de l'état excité et de l'état fondamental,
- Recherche des énergies (valeurs propres) et des fonctions d'ondes (vecteurs propres) associées à ces hamiltoniens,
- Calcul des énergies et des intensités des raies de transition
- Habillage des raies.

### 1.2.1 Éléments de matrice du Hamiltonien

Le Hamiltonien est représenté par une matrice hermitique. Les matrices étant symétriques, on ne représente que les éléments situés au dessus de la diagonale, selon la numérotation figurée ci-contre :

1	2	4	7	11
	3	5	8	...
		6	9	
			10	

Les axes choisis sont les axes principaux du gradient de champ électrique. Le champ interne (CH) est noté  $H_n$ , dont les angles polaires (THETA et GAMA) sont notés  $\theta, \gamma$  (Fig 1). Le paramètre d'asymétrie (ETA) est noté  $\eta$ , l'interaction quadrupolaire (SQ) est  $(e^2 q_z Q / 2) \sqrt{1 + \eta^2 / 3}$ .

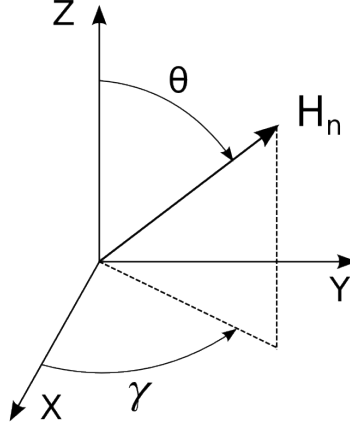


FIGURE 1 – Champ interne dans le repère  $OXYZ$

Les composantes du champ interne sont :

$$\begin{aligned} H_x &= H_n \sin \theta \cos \gamma, \\ H_y &= H_n \sin \theta \sin \gamma, \\ H_z &= H_n \cos \theta. \end{aligned}$$

### État fondamental (I=1/2)

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_f(1) &= \langle 1/2 | 1/2 \rangle = -(1/2)\hbar\gamma_f H_z, \\ \mathcal{H}_f(2) &= \langle 1/2 | -1/2 \rangle = -(1/2)\hbar\gamma_f (H_x - iH_y), \\ \mathcal{H}_f(3) &= \langle -1/2 | -1/2 \rangle = (1/2)\hbar\gamma_f H_z.\end{aligned}$$

### État excité (I=3/2)

On note  $C = (e^2 q_z Q / 4) = \text{SQ} / (2\sqrt{1 + \eta^2/3})$

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_e(1) &= \langle 3/2 | 3/2 \rangle = -(3/2)\hbar\gamma_e H_z + C, \\ \mathcal{H}_e(1) &= \langle 3/2 | 1/2 \rangle = -(\sqrt{3}/2)\hbar\gamma_e (H_x - iH_y), \\ \mathcal{H}_e(1) &= \langle 1/2 | 1/2 \rangle = -(1/2)\hbar\gamma_e H_z - C, \\ \mathcal{H}_e(1) &= \langle 3/2 | -1/2 \rangle = (1/\sqrt{3})\eta C, \\ \mathcal{H}_e(1) &= \langle 1/2 | -1/2 \rangle = -(1/2)(H_x - iH_y), \\ \mathcal{H}_e(1) &= \langle -1/2 | -1/2 \rangle = -(1/2)\gamma_e H_z - C, \\ \mathcal{H}_e(1) &= \langle 3/2 | -3/2 \rangle = 0, \\ \mathcal{H}_e(1) &= \langle 1/2 | -3/2 \rangle = (1/\sqrt{3})\eta C, \\ \mathcal{H}_e(1) &= \langle -1/2 | -3/2 \rangle = -(\sqrt{3}/2)\hbar\gamma_e (H_x - iH_y), \\ \mathcal{H}_e(1) &= \langle -3/2 | -3/2 \rangle = -(3/2)\hbar\gamma_e H_z + C,\end{aligned}$$

### 1.2.2 Fonctions d'onde et énergies

*Partie IV.1 de la thèse de F.Varret*

La diagonalisation des matrices  $\mathcal{H}_f$  et  $\mathcal{H}_e$  donne les énergies et fonctions d'onde des niveaux nucléaires fondamentaux  $|F\rangle$  et excités  $|E\rangle$  dans les axes  $OXYZ$ . On obtient alors par différence les 8 énergies de transition possibles entre les 2 niveaux nucléaires fondamentaux ( $I = 1/2$ ) et les 4 niveaux nucléaires excités ( $I=3/2$ ); nous avons donc la position des 8 raies Mössbauer, dont certaines peuvent éventuellement être confondues, ou d'intensité nulle.

Les intensités de raies se calculent de manière différente dans le cas du monocristal et dans le cas de la poudre.

**Cas du monocristal** Lorsque l'absorbeur est monocristallin, les intensités des raies dépendent de l'orientation du rayonnement dans le trièdre  $OXYZ$  lié à l'absorbeur (Fig 2). Il est avantageux de considérer un autre trièdre de référence  $OX'Y'Z'$  où  $OZ'$  est parallèle à la direction de propagation du rayonnement.

Dans cette nouvelle référence, les fonctions d'onde nucléaires deviennent  $|F'\rangle$  et  $|E'\rangle$ , et l'on peut montrer que dans le cas du rayonnement qui est le notre (photon de  $L = 1$ ), l'intensité correspondant à la transition considérée est donnée par :

$$I(\text{niv.f} \rightarrow \text{niv.e}) \propto |\langle F' | M^{+1} | E' \rangle|^2 + |\langle F' | M^{-1} | E' \rangle|^2$$

Les éléments de matrice de  $M^{+1}$  et  $M^{-1}$ , tabulés ci-dessous, sont des coefficients de Glebsch-Gordan du type  $\langle I_f m_f LM / I_e m_e \rangle$  intervenant dans la probabilité de transition d'un niveau  $\langle I_f m_f |$  vers un niveau  $\langle LM / I_e m_e |$  sous l'effet d'un photon dont le moment orbital  $L$  a pour projection  $M$  sur la direction de propagation (des expressions plus générales des probabilités de transition sont données dans le livre d'Abraham [2], p34)

Il faut donc opérer un changement d'axes sur les fonctions d'onde nucléaires ( $|F\rangle$  et  $|E\rangle$ ) dans les axes  $OXYZ$  du gradient,  $|F'\rangle$  et  $|E'\rangle$  dans les axes  $OX'Y'Z'$

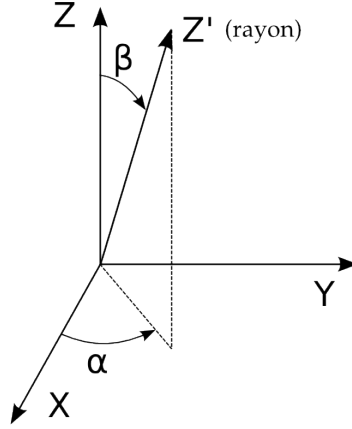


FIGURE 2 – Direction de propagation  $OZ'$  dans le triedre  $OXYZ$

du rayonnement). Ceci s'obtient à l'aide des matrices de rotation  $\mathcal{R}(1/2)$  et  $\mathcal{R}(3/2)$ ; les angles d'Euler de la rotation amenant  $OXYZ$  sur  $OX'Y'Z'$  sont alors  $\alpha, \beta, 0$ ; et on a :

$$I(f \rightarrow e) \propto |\langle F | \mathcal{R}(1/2) M^{+1} \mathcal{R}^\dagger(3/2) | E \rangle|^2 + |\langle F | \mathcal{R}(1/2) M^{-1} \mathcal{R}^\dagger(3/2) | E \rangle|^2$$

soit

$$I(f \rightarrow e) \propto |\langle F | \mathcal{M}^{+1} | E \rangle|^2 + |\langle F | \mathcal{M}^{-1} | E \rangle|^2 \quad (1)$$

où  $\mathcal{M}^{+1}$  et  $\mathcal{M}^{-1}$  sont les matrices transmues de  $M^{+1}$  et  $M^{-1}$  dans le changement d'axe. Les éléments de matrice de  $\mathcal{M}^{+1}$  et  $\mathcal{M}^{-1}$  sont :

$$\mathcal{M}^{+1} = \begin{pmatrix} e^{i\alpha}(1 - \cos \beta)/2, & -\sin \beta/\sqrt{3}, & e^{-i\alpha}(1 + \cos \beta)/(2\sqrt{3}), & 0 \\ 0, & e^{i\alpha}(1 - \cos \beta)/(2\sqrt{3}), & -\sin \beta/\sqrt{3}, & e^{-i\alpha}(1 - \cos \beta)/2 \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{M}^{-1} = \begin{pmatrix} e^{i\alpha}(1 + \cos \beta)/2, & \sin \beta/\sqrt{3}, & e^{-i\alpha}(1 - \cos \beta)/(2\sqrt{3}), & 0 \\ 0, & e^{i\alpha}(1 + \cos \beta)/(2\sqrt{3}), & \sin \beta/\sqrt{3}, & e^{-i\alpha}(1 - \cos \beta)/2 \end{pmatrix}$$

Utilisant l'équation (1) il est donc possible de calculer algébriquement la dépendance angulaire de l'intensité de chaque raie vis-à-vis de l'orientation du rayonnement.

#### **Cas de la poudre** (Répartition isotrope de l'orientation des cristallites)

Lorsque l'absorbeur est en poudre, on peut montrer ([3]) que l'intensité d'une raie correspond à la formule

$$I(f \rightarrow e) \propto |\langle F' | M^{+1} | E' \rangle|^2 + |\langle F' | M^0 | E' \rangle|^2 + |\langle F' | M^{-1} | E' \rangle|^2 \quad (2)$$



Où  $M^0$  a pour éléments de matrice :

$$M^0 = \begin{pmatrix} 0 & , & \sqrt{2}/\sqrt{3} & , & 0 & , & 0 \\ 0 & , & 0 & , & \sqrt{2}/\sqrt{3} & , & 0 \end{pmatrix} \quad (3)$$

En outre la somme apparaissant dans l'équation 4 est indépendante de l'orientation des axes  $OX'Y'Z'$  (c'est à dire de la direction du rayonnement, ce qui est naturel). Aussi tout changement d'axes est-il inutile, et on peut utiliser :

$$I(f \rightarrow e) \propto |\langle F | M^{+1} | E \rangle|^2 + |\langle F | M^0 | E \rangle|^2 + |\langle F | M^{-1} | E \rangle|^2 \quad (4)$$

.

### 1.2.3 Habillage des raies

Il ne reste plus qu'à introduire le profil des raies ; la théorie de l'absorption (ou émission) résonnante donne aux raies du spectre un profil Lorentzien et une largeur à mi-hauteur de  $\approx 0.2 \text{ mms}^{-1}$  environ ([2] p.37) déduite de la durée de vie de l'état nucléaire excité.

Dans la pratique on n'observe jamais cette largeur "naturelle", par suite d'élargissement d'origine microscopique notamment, comme une légère dispersion des valeurs hyperfines, ou d'origine macroscopique, comme les effets de saturation dans les absorbeurs épais, ou même d'origine instrumentale.

On procède donc à l'"habillage" du spectre par des raies lorentziennes dont la largeur n'est pas fixée a priori. On peut également choisir d'habiller les raies par une convolution gaussienne\*lorentzienne (le choix se fait via l'option I0(16)).

## 1.3 Cycloïde

Mosfit2016 permet le calcul de spectres dans le cas d'un ordre magnétique spiral dans l'axe  $c$  du cristal, de pas incommensurable. Le vecteur de propagation est dans le plan de rotation des moments. Le calcul se fait dans les axes principaux du gradient de champ électrique. Le champ hyperfin possède une composante de norme  $H_{\parallel}$  dans la direction de l'axe  $OZ$ , et une composante de norme  $H_{\perp}$  dans le plan  $OXY$ . Le champ  $H_n$  est la projection avec anisotropie du champ hyperfin dans le plan  $XOZ$  avec une distribution uniforme de l'angle  $\theta$ . On admet une dépendance anisotrope :

$$H_n = H_{\parallel} \cos^2 \theta + H_{\perp} \sin^2 \theta \quad (5)$$

On pose le paramètre cycloïdal  $\omega_m = H_{\perp}/H_{\parallel}$ .  $H_n$  s'écrit alors :

$$H_n = H_{\parallel} (\cos^2 \theta + \omega_m \sin^2 \theta) \quad (6)$$

Les composantes de  $H_n$  sur les axes  $OXYZ$  sont alors :

$$\begin{aligned} H_x &= H_n \sin \theta, \\ H_z &= H_n \cos \theta, \\ H_y &= 0. \end{aligned}$$

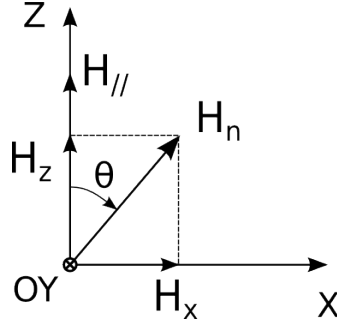


FIGURE 3 –  $H_n$  dans le plan  $OXZ$

Pour calculer un spectre, on va appliquer cette formulation du champ  $H_n$  pour une distribution de valeurs de  $\theta$  de 0 à  $2\pi$ . Le spectre total est la moyenne de tous les spectres obtenus. On doit alors fournir au programme une valeur pour  $H_{\parallel}$  (qui sera contenue dans la variable **CH**) et une valeur pour le paramètre cycloïdal  $\omega_m$  (qui sera contenue dans **GAMA**). Les variables **ALPHA** et **BETA** doivent être fixées à zéro.

## 2 Ajustement en moindres carrés

On a vu dans la section précédente que l'on est capable d'exprimer un spectre théorique  $\hat{Y}$  à partir des paramètres hyperfins (et des autres paramètres ajustables) contenus dans  $B$ . En notant  $Y$  le vecteur contenant l'ensemble des données du spectre expérimental, on cherche à ajuster  $B$ , de manière à minimiser la grandeur

$$\phi = \sum_{i=1}^n [Y_i - \hat{Y}_i] \quad (7)$$

où  $n$  est le nombre de données (nombre de canaux),  $Y_i$  est la valeur mesurée dans le  $i$ ème canal du spectre.

Mosfit2016 utilise une version simplifiée de l'algorithme de moindres carrés décrit par Marquardt [4]. Le schéma de cet algorithme est présenté en figure 4. À chaque itération, on calcule  $B^r$ , une valeur ajustée de  $B$ .  $B_j^r$  est le  $j$ ème paramètre de  $B^r$ . La résolution de l'équation (32) de Marquardt[4] permet de déterminer  $\delta^r$  tel que

$$B^r = B^{r-1} + \delta^r \quad (8)$$

L'algorithme fait intervenir une grandeur  $\lambda$ , ainsi que les dérivées de  $\hat{Y}$  par rapport à chaque membre de  $B$ . Ces dérivées sont calculées numériquement. Les itérations s'arrêtent lorsque qu'un critère de convergence  $\epsilon = 10^{-3}$  est atteint, ce qui est le cas si on vérifie :

$$\forall j, \quad \epsilon > \frac{|B_j^r - B_j^{r-1}|}{|B_j^r|}, \quad (9)$$

ou lorsque le nombre d'itération dépasse la limite **NMAX** fixée.

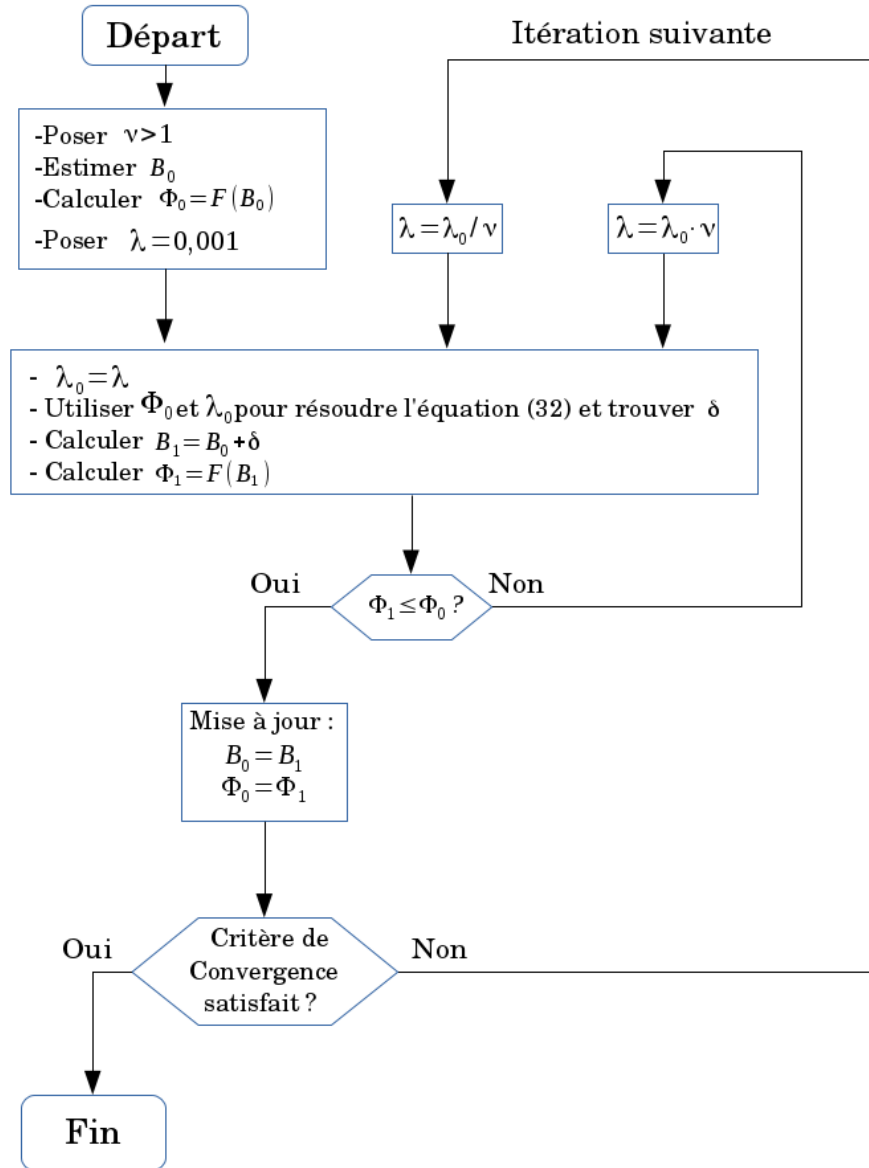


FIGURE 4 – Algorithme de moindres carrés de Marquardt simplifié. Inspiré de "Application of marquardt's nonlinear least squares algorithm to free-flight yaw data analysis"

## 3 Organisation du programme

### 3.1 Modules

Le programme est écrit selon la norme Fortran2003. Les sous-routines sont réparties dans des modules en fonction de leur rôle et des variables qu'elles font intervenir (Voir table 5).

Les variables qui étaient partagées entre les sous-routines à l'aide de l'instruction `COMMON` dans la version Fortran77 de Mosfit sont à présent déclarées comme variables globales de certains modules. Une variable globale d'un module `exemple` est accessible depuis les sous-routines de tout les modules appelant le module `exemple` (instruction `use exemple`).

### 3.2 Nomenclature

**Modules :** Les noms de modules sont écrits avec la casse lowerCamelCase (mots réunis sans espace ni *underscore*, avec majuscule pour identifier le début des mots) : `nomDuModule`. Le nom du module doit indiquer le rôle général des routines et/ou des variables qu'il contient.

**Sous-routines :** Les sous-routines sont nommées en fonction du module auquel elles appartiennent. Le nom d'une sous-routine doit indiquer de manière claire et succincte l'opération principale qu'elle effectue. Ainsi, une sous-routine appartenant au module `moduleExemple` et remplissant la fonction d'afficher N messages aléatoires pourra s'appeler

```
moduleExemple_afficher_messages_aleatoires
```

et être appelée par

```
call moduleExemple_afficher_messages_aleatoires(N)
```

Les fonctions étant destinées à être appelées au cours d'autres instructions, on préfère choisir un nom plus court, par exemple en omettant le nom du module si la fonction n'est pas destinée à être utilisée en dehors de ce module.

**Variables :** Pour une meilleure compréhension, les noms des variables globales des modules sont écrites en majuscules, tandis que les noms des variables locales des sous-routines sont écrites en minuscule. Fortran est indifférent à la casse, ce choix majuscules/minuscules est donc purement esthétique.

Exemple :

- Dans le module `spectres`, `CN` est une variable globale du module `variablesFixes` rendue accessible par l'instruction `use variablesFixes`.
- Dans le module `lecture`, le module `variablesFixes` n'est pas utilisé. La variable `cn` est alors une variable locale de la sous-routine `lecture_options` dont la valeur est transmise en tant qu'argument.

### 3.3 Documentation interne du code

Les commentaires présents dans le code source du programme sont utilisables par le logiciel Doxygen. Doxygen permet de documenter les variables et les routines du programme. L'intérêt de Doxygen est de fournir un recensement des variables du programme, ainsi que des graphiques d'appel des routines entre elles.

Nom du module	Rôle du module
<b>ajustement</b>	Algorithme de moindres carrés, vérification de la convergence
<b>algebre</b>	Méthodes d'algèbre linéaire
<b>connex</b>	Connexions entre paramètres
<b>ecriture</b>	Routines d'écriture dans les fichiers
<b>habillage</b>	Habillage des raies par des lorentziennes ou des convolutions lorentzienne*gaussienne
<b>hamiltonien</b>	Calcul des hamiltonien, des fonctions d'onde, des énergies et des intensités
<b>lecture</b>	Lecture du fichier d'entrée
<b>main</b>	Programme principal
<b>options</b>	Déclaration des variables de spécification des options
<b>spectres</b>	Manipulation des spectres : création des spectres théoriques, manipulation des sous-spectres, calculs des dérivées des spectres
<b>variablesAjustables</b>	Ensemble des paramètres hyperfins et des variables pouvant être affinées par la méthode des moindres carrés, tableaux de rangement de ces variables
<b>variablesFixes</b>	Données fixes du problème

TABLE 5 – Nom et rôle des modules

## 4 Entrée des données

### 4.1 Options

Avant de définir les sous-spectres, il convient de fournir un certain nombre de variables et d'options (voir table 6). Ces options précisent entre autres le nombre de sous-spectres, l'existence éventuelle d'une distribution de sous-spectres, les éventuels canaux à ignorer, une limite supérieure au nombre d'itérations lors de l'affinement. De plus, **IOPT=1** donne accès aux options commandées par le tableau **IO**, qui sont listées en table 7.

En plus des paramètres hyperfins de chaque sous-spectre, la hauteur de bruit **HBRUIT** et le niveau moyen hors d'absorption **TY** peuvent être ajustés. **TY** est toujours ajustable. **HBRUIT** sera ou non ajustable, selon la valeur de l'option **IO(4)**. La valeur de **IO(4)** détermine également si un spectre de bruit doit être lu dans le fichier d'entrée.

TABLE 6 – Variables générales

variable	description
CN	Largeur des canaux (en $\text{mm.s}^{-1}$ )
NMAX	Nombre maximum d'itérations dans l'ajustement par moindres carrés. Lorsque NMAX est atteint, la convergence souhaitée n'a pas été obtenue, et l'on sort la mention "COUPURE PAR NMAX" ainsi que les résultats provisoires dans le fichier .out
NS	Nombre de sous-spectres théoriques utilisés pour représenter le spectre expérimental ( $NS < 40$ )
NS1	Premier sous-spectre de la distribution (0 si pas de distribution)
NS2	Dernier sous-spectre de la distribution (0 si pas de distribution)
IZZ	Si IZZ= 1, Existence de canaux à ignorer, précisés dans le tableau IZ
IOPT	Si IOPT= 1, un tableau d'options IO est spécifié
HBRUIT	Si IO(4) $\neq$ 0, HBRUIT est la hauteur du spectre de bruit.

TABLE 7 – Options définies par le tableau IO. Lorsque ce n’est pas précisé, une option nulle correspond à une absence d’effet.

IO(1)	= N	Le programme ajoute N millions de coups par canal au spectre expérimental fourni.
IO(2)	= 1	Option obsolete : changement d’échelle du tracé du spectre dans le fichier .out .
IO(3)	= 0 = 1	Choix de l’élément Fe57, Choix de l’élément Sn119.
IO(4)	= 0 = 1 = 2	Pas de spectre de bruit dans le fichier d’entrée, HBRUIT=0, Spectre de bruit fourni, de hauteur HBRUIT non ajustable. Spectre de bruit fourni, de hauteur HBRUIT.
IO(5)	= N	Choix de connexion entre paramètres (module CONNEX). Ces relations doivent être décrites dans le module CONNEX. On peut utiliser la valeur de IO(5) pour choisir entre plusieurs connexion réalisables.
IO(6)	= 1	Écriture de la différence entre le spectre expérimental et le spectre calculé dans le fichier .out.
IO(7)	= 1	Écriture du spectre calculé dans le fichier .out.
IO(8)	= 1	Écriture des positions, largeur et hauteur des différentes raies ajustées.
IO(9)	= 1	$\beta = \theta$ , $\alpha = \gamma$ . Seuls $\theta$ et $\gamma$ sont à indiquer. Option utilisée pour les spectres sous champ magnétique intense longitudinale.
IO(10)	= 0 = 1	Lecture d’un spectre expérimental et affinement des paramètres hyperfins. Calcul et tracé du spectre théorique seul à partir des paramètres hyperfins fournis.
IO(11)	= 1	Calcul de la différence du contenu des canaux du spectre expérimental et du spectre calculé.
IO(12)	= 1	Écriture du résumé dans le fichier .doc, écriture du spectre expérimental et du spectre calculé dans un fichier exploitable par un logiciel tiers (ex : gnuplot). Les eventuels groupes de sous-spectres définis dans GRASS sont également écrits dans le fichier .doc si IO(17)=1.
IO(13)	= 1 = 2 = 3	Lissage de tous les sous-spectres. Lissage des sous-spectres de la distribution uniquement Lissage de la plage de sous-spectres spécifiée par PLAGEL
IO(14)	= 1	Si IO(13)≠0, tracé les sous-spectres avant et après lissage dans le fichier .out
IO(15)	= 1	Utilisation de la formulation du champ hyperfin pour des cycloïdes (GAMMA est remplacé par WM)
IO(16)	= N	Convolution Gauss*Lorentz pour les enveloppes des raies (N=nombre de sous canaux)
IO(17)	= 1	Si IO(12)≠0, trace les sous-spectres tels que définis par GRASS dans le fichier .dat.
IO(18)	= 0 = 1	Les fichiers de sortie se nomment fit.out, Spect.dat, RESULTAT.doc, et sont placés dans le même répertoire que l’exécutable. Les fichiers de sortie se nomment d’après le fichier d’entrée. Ils sont placés dans le même répertoire que le fichier d’entrée.
IO(19)		Option vacante.
IO(20)	= 1	Horizontalise le fond continu expérimental (dans les cas de déviation de fond continu observé dans les expériences sous champ magnétique).

## 4.2 Fichier d'entrée

### 4.2.1 Composition d'un fichier d'entrée

Les opérations de lecture se font dans un fichier d'entree au format ASCII d'extension .coo (ou toute autre extension de trois lettres). Le contenu typique d'un fichier .coo comprend, dans cet ordre :

- le titre du spectre expérimental. Il est arbitraire et doit tenir sur une ligne. Le titre peut contenir des informations telles que la date de la mesure, la température de l'échantillon, le type de source, l'âge du capitaine, ou tout autre information propre à identifier le spectre,
- la liste des variables générales du problème : CN, NMAX, NS, NS1, NS2, IZZ, IOPT, HBRUIT,
- si IZZ=0, la liste des canaux à ignorer,
- si IOPT=1, la liste des 20 options du tableau d'options IO,
- si IO(17)  $\neq$  0, une liste des groupes de sous-spectres à moyenner en sortie,
- jusqu'à 40 sous-spectres théoriques (selon la valeur de NS). Un spectre théorique est défini par une liste de 10 paramètres hyperfins, par la valeur de MONOC et par une liste des paramètres d'ajustements demandés pour ces paramètres. Une distribution arithmétique de sous-spectres peut être insérée parmi les sous-spectres théoriques,
- si IO(4)  $\neq$  0, un spectre de bruit de fond (précédé d'un titre),
- si IO(10) = 0, un spectre expérimental,

Les spectres présents dans le fichier (spectre de bruit de fond et spectre expérimental) sont constitués de 256 canaux. Les valeurs des canaux sont réparties sur 32 lignes. Au début de chaque ligne, un entier indique le nombre total de canaux présents dans les lignes précédentes.



FIGURE 5 – Exemple de fichier donnant l'allure général d'un fichier d'entrée. Les noms des variables doivent être remplacés par les valeurs numérique. Les lignes en italique et commençant par "..." sont des commentaires qui ne doivent pas apparaître dans un vrai fichier d'entrée.

---

```

Ligne de titre, donnant des indications diverses.
CN NMAX NS NS1 NS2 IZZ IOPT HBRUIT
... si IZZ=1 :
IZ(1) IZ(2) IZ(3) IZ(4) ... IZ(9) IZ(10)
... si IOPT=1 :
IO(1) IO(2) IO(3) IO(4) ... IO(18) IO(19) IO(20)
... si IO(13)=3 :
PLAGEL(1) PLAGEL(2)
... si IO(17)=1 :
GRASS(1) GRASS(2) ... GRASS(10)
... 1er sous-spectre
DI GA H1 SQ CH ETA THETA GAMA BETA ALPHA MONOC
NB(1) NB(2) NB(3) ... NB(9) NB(10) IOGV
... 2nd sous-spectre
DI GA H1 SQ CH ETA THETA GAMA BETA ALPHA MONOC
NB(1) NB(2) NB(3) ... NB(9) NB(10) IOGV
...etc...
... cas d'un sous-spectre avec IOGV=3 :
DI GA H1 SQ CH ETA THETA GAMA BETA ALPHA MONOC
NB(1) NB(2) NB(3) ... NB(9) NB(10) 3
GV(1) GV(2) ... GV(8)
NG(1) NG(2) ... NG(8)
... cas d'une distribution arithmetique de sous-spectre :
DIO PDI GA H1 SQ0 PSQ CHO PCH ETAO THETAO PTHETA GAMA BETA ALPHA MONOC
NBO(1) NBO(2) NBO(3) ... NBO(9) NBO(10)
... spectre experimental :
0 29368 29374 29374 29378 29361 29336 29358 29389
8 29383 29359 29345 29351 29372 29384 29393 29388
16 29365 29369 29370 29377 29389 29393 29382 29384
... etc ...
240 29380 29348 29379 29376 29349 29367 29380 29363
248 29369 29367 29369 29384 29383 29370 29385 29389
... si IO(4)=1, presence d'un spectre de bruit :
TITRE du spectre de bruit
0 29262 29297 29297 29320 29335 29322 29327 29345
8 29352 29345 29342 29326 29305 29290 29285 29301
... etc ...
248 29330 29336 29339 29358 29387 29354 29373 29363

```

---

#### 4.2.2 Exemple de fichier d'entrée

Considérons le fichier d'entrée suivant :

```

0/09/97 NR Fe51Pt27Nb2B20 900C Mot:H1 8mm/s App:1 Temp:300K
0.0600356 80 8 5 8 0 1 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 1 1 0 0 1 0 0 0
1 1 2 2 3 3 4 8 0 0
0.13 .18 81000 0.27 277 0 0 0 0 0 0
1 0 1 1 1 0 0 0 0 0 0
0.13 .18 81000 0 280 0 0 0 0 0 0
1 0 1 1 1 0 0 0 0 0 0
-0.072 .18 81000 0.19 241 0 0 0 0 0 0
1 0 1 1 1 0 0 0 0 0 0
0.11 .18 125000 0.07 115 0 0 0 0 0 0
1 0 1 1 0 0 0 0 0 0
.065 0 .18 4738 0 0 100 -15 0 0 0 0 0 0 0
2 0 1 2 0 0 0 0 0 0 0
0 2936866 2937414 2937448 2937813 2936118 2933607 2935895 2938930
8 2938309 2935942 2934521 2935197 2937298 2938432 2939326 2938806
16 2936536 2936904 2937098 2937780 2938907 2939332 2938254 2938458
24 2936899 2937734 2937058 2934998 2936177 2936895 2938978 2937656
32 2936772 2938535 2937290 2938995 2936098 2937345 2937792 2937642
40 2938637 2936002 2935063 2936945 2939254 2935946 2935282 2937072
48 2936534 2935796 2933706 2934070 2934227 2933531 2931402 2929126
56 2925986 2924042 2921245 2920892 2920914 2920639 2922117 2926364
64 2929294 2929821 2930991 2932563 2933154 2934197 2935048 2934909
72 2934118 2934726 2935826 2936170 2935984 2933513 2934665 2934117
80 2934614 2934278 2934327 2928869 2921944 2922008 2923439 2926673
88 2926246 2929796 2929768 2932030 2933561 2932213 2932780 2934548
96 2935227 2934530 2934215 2932671 2930546 2929025 2928541 2930139
104 2929380 2929394 2925852 2927064 2926582 2924999 2925148 2925250
112 2920879 2921155 2921680 2919556 2922850 2924848 2926294 2928443
120 2930851 2931892 2930184 2927042 2924785 2924610 2927450 2929919
128 2929214 2927812 2926000 2923581 2923963 2926178 2927523 2927325
136 2926201 2925254 2920272 2921388 2924001 2924121 2923356 2925664
144 2927858 2928319 2925991 2927803 2928501 2932273 2931864 2930785
152 2930279 2930946 2930999 2928093 2927205 2926481 2926625 2927818
160 2927922 2926973 2927965 2927396 2929250 2928999 2928383 2928056
168 2923559 2921584 2922414 2924801 2929318 2929648 2931047 2935912
176 2933075 2933607 2933907 2935826 2938741 2935490 2937386 2936315
184 2934837 2935005 2934626 2935319 2934540 2931694 2932804 2933068
192 2932614 2935923 2936230 2934393 2934317 2934267 2934088 2932837
200 2931086 2930906 2928521 2925563 2922992 2918894 2917045 2918983
208 2922561 2926459 2929470 2931752 2934993 2936115 2933460 2933954
216 2936705 2935712 2935155 2935436 2935433 2936745 2935363 2935105
224 2935398 2935381 2936615 2937822 2936971 2936850 2936837 2937205
232 2937418 2936668 2937714 2936877 2935516 2937878 2937874 2938865
240 2938061 2934803 2937958 2937679 2934971 2936772 2938088 2936396
248 2936950 2936746 2936919 2938460 2938389 2937098 2938500 2938994

```

**Explication :** La première ligne est le titre, elle n'est pas exploitée par Mosfit. La seconde ligne est :

0.0600356 80 8 5 8 0 1 0
--------------------------

On a une vitesse par canal  $CN = 0.0600356 \text{ mm.s}^{-1}$ . On a  $NMAX = 80$ , donc l'algorithme des moindres carrés s'arrêtera après la 80ème itération si la convergence n'est pas atteinte avant. On souhaite utiliser  $NS = 8$  sous-spectres théoriques pour décrire le spectre expérimental. Parmi ces sous-spectres, les spectres  $NS1=5$  à  $NS2=8$  sont décrits par une distribution arithmétique.  $IZZ = 0$ , aucun canal n'est ignoré.  $IOPT = 1$ , on doit donc spécifier les options **IO** sur la ligne suivante. La ligne suivante est :

0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 1 1 0 0 1 0 0 0
---

Toutes les options sont mises à zéro et ont donc leur valeur par défaut, sauf les options **IO(12)**, **IO(13)**, **IO(14)** et **IO(17)**. Comme **IO(17) = 1**, la ligne suivante correspond aux groupes de sous-spectres à moyenner (tableau **GRASS**) :

1 1 2 2 3 3 4 8 0 0
---------------------

Le premier groupe comprend uniquement le premier sous-spectre. De même, le second groupe et le troisième groupe contiennent le sous-spectre 2 et le sous-spectre 3 respectivement. Le dernier groupe contient les sous-spectres 4 à 8. Il n'y a pas de cinquième groupe. Au final, on souhaite donc des informations en sortie sous forme de 4 spectres : les sous-spectres  $NT = 1$ ,  $NT = 2$  et  $NT = 3$ , ainsi qu'un nouveau spectre qui est la moyenne du sous-spectre  $NT = 4$  et des sous-spectres de la distribution ( $NT = 5$  à  $NT = 8$ ).

Les deux lignes suivantes correspondent à la description des paramètres du premier sous-spectre. La première ligne donne leurs valeurs initiales, la seconde donne leurs types d'ajustement.

0.13	.18	81000	0.27	277	0	0	0	0	0	0
1	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0

On a donc, dans l'ordre :  $DI=0.13$  (ajustable),  $GA=0.18$  (fixée),  $H1=81000$  (ajustable),  $SQ=0.27$  (ajustable),  $CH=277$  (ajustable). Tous les autres paramètres (**ETA** et les angles) sont fixés et nuls.  $MONOC=0$ , l'échantillon est donc une poudre. Enfin,  $IOGV=0$ , les largeurs de raies sont donc indépendantes entre elles et on n'a pas d'indications supplémentaires à fournir les concernant. Les sous-spectres 2, 3 et 4 sont définis de manière similaire par les huit lignes suivantes.

On a ensuite la définition de la distribution qui permet de décrire les sous-spectres 5 à 8 :

.065	0	.18	4738	0	0	100	-15	0	0	0	0	0	0	0
2	0	1	2	0	0			0	0	0	0	0		

Enfin, les 32 lignes suivantes contiennent les mesures des 256 canaux du spectre expérimental.

#### 4.2.3 Utilisation du fichier d'entree

**Sous Windows**, deux possibilités :

- glisser/déposer l'icone du fichier .coo sur l'icone de l'exécutable mosfit2016.exe ou sur l'icone du raccourci vers cet executable,
- en invite de commande, se déplacer dans le dossier contenant l'exécutable et entrer la commande :

```
mosfit2016 nomDuFichier.coo
```

**Sous MacOS/Linux,** se placer dans le dossier de Mosfit et entrer la commande :

```
mosfit2016 nomDuFichier.coo
```

### 4.3 Sorties

Trois fichiers de sortie sont créés : `fit.out`, `RESULTAT.doc` et `Spect.dat`, placé dans le répertoire courant.

- Le fichier .out contient les paramètres hyperfins ajustés, l'ensemble des grandeurs demandées en option, ainsi que les valeurs intermédiaires des paramètres ajustables obtenus au cours de la recherche en moindres carrés. Un graphique en caractère ASCII (précision 1/100) est également affiché en fin de fichier, qui donne un aperçu du spectre expérimental et du spectre calculé.
- Le fichier .dat contient les valeurs pour chaque canal du spectre expérimental, du spectre calculé et des eventuels groupes de sous-spectres demandés.
- Le fichier .doc contient les paramètres hyperfins ajustés, et, si demandé, leurs moyennes pour chaque groupe de sous-spectres.

Si `I0(18)=1`, le nom des fichiers est adapté au nom du fichier d'entrée : un fichier d'entrée `nom_fichier.coo` donnera les fichiers de sortie `nom_fichier.out`, `nom_fichier.dat`, `nom_fichier.doc`. Attention dans ce cas au nom du fichier d'entree, en particulier si celui-ci se situe dans un autre répertoire que l'exécutable.

**Remarque sous Windows :** En faisant glisser l'icone du fichier sur l'icone de l'exécutable, le fichier de sortie sera toujours placé dans le même répertoire que le fichier d'entrée. En faisant glisser le fichier d'entrée sur un raccourci, en revanche, le fichier de sortie sera placé dans le répertoire de l'exécutable si `I0(18)=0`, et dans le répertoire du fichier d'entrée si `I0(18)=1`.

## 5 Module Connex

Le module `connex` définit une relation liant un paramètre de l'un des sous-spectres avec un autre paramètre, possiblement d'un autre spectre. La sélection se fait en choisissant une valeur non nulle pour  $IO(5) \neq 0$ . La valeur donnée à  $IO(5)$  détermine la relation choisie. Elle doit correspondre à une des valeurs de l'embranchement `select case(IO(5))` définie dans le code source de `connex`. Lorsqu'un paramètre est liée à un autre, le paramètre d'ajustement de ce paramètre (valeur de `NB`) doit être égal à 3. Par exemple, avec le code suivant dans le module `connex` :

```
select case(io(5))
  case(0)
    print *, 'Un appel inutile a CONNEX a ete fait'
  case(1)
    ! J.P OXYDATION DU VERT
    bt(3,2)=0.63_dp*bt(2,1)*bt(3,1)/bt(2,2)
  case(2)
    ! FERRITES BEATRICE
    do i=2,20
      bt(1,i)=bt(1,1)+0.11_dp
    enddo
  case(3)
    ! GAETAN
    bt(3,3)=bt(2,1)*bt(3,1)/3.0_dp/bt(2,3)
    bt(3,4)=bt(2,6)*bt(3,6)/3.0_dp/bt(2,4)
  case default
    stop 'OPTION IO(5) : VALEUR INCONNUE DANS CONNEX'
end select
```

Les connexions réalisées seront :

- si  $IO(5)=1$ , surface totale du 2<sup>ème</sup> spectre =  $0.63 \times$  surface du 1<sup>er</sup> (on doit déclarer pour le 2<sup>ème</sup> spectre :  $NB(3)=3$ ,
- si  $IO(5)=2$ , DI du 1<sup>ème</sup> spectre = DI du 1<sup>er</sup>+0.11 (pour  $2 \leq I \leq 20$ ) (on doit déclarer pour chacun de ces spectres :  $NB(1)=3$ ),
- si  $IO(5)=3$ , surface du 3<sup>ème</sup> spectre =  $\frac{1}{3}$  surface du 1<sup>er</sup>, surface du 4<sup>ème</sup> spectre =  $\frac{1}{3}$  surface du 6<sup>ème</sup> (on doit déclarer pour les spectres 3 et 4 :  $NB(3)=3$ )

Pour ajouter une relation personnalisée de numéro N, l'utilisateur doit modifier le code source pour y ajouter le cas `case(N)` et recompiler le code.

## 6 Remarques

### 6.1 Calculer et tracer des spectres théoriques

On peut calculer un spectre théorique seul à partir des paramètres hyperfins, en fournissant :

- le titre,
- la lste des variables générales,
- les options (IOPT=1),
- les paramètres hyperfins de chaque sous-spectre,
- le tableau NB avec ses valeur par défaut (NB(I)=0).

Exemple de fichier pour calculer un spectre, composé de 8 sous-spectres (dont une distribution du sous-spectre 5 à 8)

```
spectre theorique , 30/06/2016 , 11:16
0.0600356 0 8 5 8 0 1 0
0 0 0 0 0 0 1 0 0 1 0 1 0 0 0 0 0 0 1 0 0
0.13 .18 81000 0.27 277 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0.13 .18 81000 0 280 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
-0.072 .18 81000 0.19 241 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0.11 .18 125000 0.07 115 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
.065 0 .18 4738 0 0 100 -15 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
```

### 6.2 Comparer et tracer un spectre théorique et un spectre expérimental

pour comparer et tracer un spectre expérimental et un spectre théorique sans effectuer d'ajustement, prendre le jeu de données complet avec NMAX=1 et NB(I)=0 pour tout les sous-spectres.

### 6.3 Remarques importante

Il est très important de remarquer qu'il s'agit d'un programme d'affinement qui nécessite de bonnes valeurs initiales, à chaque itération il propose un nouveau jeu de paramètres, en principe meilleur du point de vue des moindres carrées. Le listing que l'on reçoit indique les résultats successifs, et il est nécessaire de s'assurer que la convergence des paramètres vers leur valeur finale n'a pas été trop laborieuse. (Cette estimation ne peut-etre que le fruit de l'expérience).

Lorsque l'on n'a que peu d'idée sur la valeur des paramètres dans un spectre expérimental, il convient d'abord d'essayer toute sorte de combinaisons avec "Spectres théoriques", jusqu'à trouver une assez bonne pour commencer l'affinement. On peut d'ailleurs se constituer une "bibliothèque de spectres" à cette occasion.

## Références

- [1] F. Varret, *Étude par effet Mössbauer de composées ioniques ferreux et ferriques*. PhD thesis, Université PARIS IV, 1972.
- [2] A. Abragam, *L'Effet Mössbauer et son application à l'étude des champs internes*. Dunod, 1964.
- [3] J. Gabriel, *Mössbauer Effect Methodology*, vol. 1. I.J. Gruverman, Plenum Press, 1965.
- [4] D. Marquardt, "An algorithm for least-squares estimation of non-linear parameters," *J. Soc. Ind. Appl. Math*, vol. 11, 1963.