

THESE

présentée a

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de
DOCTEUR EN SPECIALITE
en Optique et Physique Moléculaire

Brigitte MAILLARD



ETUDE DE L'ABSORPTION DES RAYONNEMENTS HERTZIEN ET INFRA-ROUGE PAR LES MOLECULES DU TYPE TOUPIE ASYMETRIQUE

Application aux molécules d'eau, d'ozone et d'anhydride sulfureux

*

Soutenue le 19 MAI 1972 devant la COMMISSION D'EXAMEN

M. WERTHEIMER	Président
M. BELLET	Rapporteur
M ^{me} LENOBLE	Examineur
M. VAN RIEP	Membre invité
M. LENA	Membre invité

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

M. H. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES des anciennes Facultés de Droit et
Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER,
DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE,
LAMPE DE FERRET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE,
MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE,
SQUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. DEFRETIN René

Professeur de Biologie Marine
Directeur de l'Institut de
Biologie Maritime et Régionale de Wimere

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	Physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CAPET Marcel-Francis	Institut de Préparation aux Affaires
M. CELET Paul	Géologie
M. CONSTANT Eugène	Physique Industrielle-Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
M. DEFRETIN René	Biologie Marine
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Radio-Electricité-Electronique
M. GEHU Jean-Marie	Institut Agricole
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. JOLY Robert	Biologie Animale (Amiens)
M. LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique

.../...

PROFESSEURS TITULAIRES (suite)

. POUZET Pierre	Informatique
. SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
. TRIDOT Gabriel	Chimie
. VAILLANT Jean	Mathématiques
. VIDAL Pierre	Automatique
. VIVIER Emile	Biologie Animale
. WERTHEIMER Raymond	Physique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
. DELHAYE Michel	Chimie
. FLATRES Pierre	Géographie
. LEBRUN André	Electronique
. LINDER Robert	Botanique
. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
. PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
. PRUDHOMME Rémy	Droit et Sciences Economiques
. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

. BELLET Jean	Physique
. BILLARD Jean	Physique
. BODARD Marcel	Botanique
. BOILLET Pierre	Physique
. DERCOURT Jean-Michel	Géologie
. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
. GRUSON Laurent	Mathématiques
. GUILBAULT Pierre	Biologie
. LACOSTE Louis	Biologie
. LANDAIS Jean	Chimie
. LEHMANN Daniel	Mathématiques
. LOUCHEUX Claude	Chimie
. MAES Serge	Physique
. MARQUET Simone	Mathématiques
. MONTEL Marc	Physique
. PANET Merius	I.E.E.A.
. PROUVOST Jean	Minéralogie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

. ADAM Michel	Economie Politique
. ANDRE Charles	Sciences Economiques
. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
. ANTOINE Philippe	Mathématiques
. AUBIN Thierry	Mathématiques
. BART André	Biologie
. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
. BKOUICHE Rudolphe	Mathématiques
. BOILLY Féroni	Biologie
. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
. CAPURON Alfred	Biologie Animale
. CARREZ Christian	I.E.E.A.
. CORDONNIER Vincent	Informatique
. CORTOIS Jean	Physique
. COULON Jean	I.E.E.A.
. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
. DOUKHAN Jean-Claude	Physique
. DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)(suite)

DYMENT Arthur	Mathématiques
ESCAIG Bertrand	Physique
FONTAINE Jacques	Génie Electrique
FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
GAMBLYN André	Géographie
GOBLOT Rémi	Mathématiques
GOSSELLIN Gabriel	Sociologie
GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
HEEMAN Maurice	Physique
GUARD de la MAIRE Pierre	I.F.A.S.
JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
KOSMANN Yvette	Mathématiques
KREMBEL Jean	Chimie
LABLACHE COMBIER Alain	Chimie
LAURENT François	Automatique
LAVAGNE Pierre	Sciences Economiques et Sociales
LEGRAND Denise	Mathématiques
LEGRAND Solange	Mathématiques (Calais)
LEHMANN Josiane	Mathématiques
LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
LEROY Jean-Marie	Chimie
LEROY Yves	Electronique
LIENAFF René	Géographie
LOCQUENEUX Robert	Physique
LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
MAILLET Monique	Sciences Economiques
MAIZIERES Christian	I.E.F.A.
MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
MANRHINI Jean	Biologie
MERTIAUX Emile	Sciences de la Terre
MESSELYN Jean	Physique
MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)
MUESCHE Guy	Sciences Economiques
NICOLE Jacques	Chimie Analytique
OLIVEREAU Jean-Michel	Biologie
OUZIAUX Roger	Technologie des Machines
PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
PARSY Fernand	Mathématiques
PERROT Pierre	Chimie
PONSOLLE Louis	Chimie (Valencienne)
POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
RACZY Ladislas	Physique
RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques et Sociales
ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
SAJMER Georges	Radio Electricité Electronique
SECUIER Guy	Electronique
SIMON Michel	Psychologie
SLIWA Henri	Chimie
SMET Pierre	Physique
SOMME Jean	Géographie
Le SPIK Geneviève	Chimie Biologique
TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
VANDORPE Bernard	Chimie Physique
VILETTE Michel	Génie Mécanique
WATTELLOT Michel	Géologie

A mes parents

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué à l'U.E.R. de Physique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, dans le Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S., dirigé par Monsieur le Professeur WERTHEIMER qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le Jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma plus profonde gratitude.

J'exprime ma très grande reconnaissance à Monsieur le Professeur BELLET qui a suivi de près la réalisation de ce travail et m'a guidée par de précieux conseils.

Je remercie tout particulièrement Madame LENOBLE pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de juger ce travail.

Monsieur VAN-RIET, Professeur à l'Université de Louvain et Monsieur LENA, Astronome à l'Observatoire de Paris ont accepté d'être membres du Jury. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes remerciements.

Je remercie aussi toutes les personnes du Laboratoire de Calcul Numérique et en particulier Madame REMY qui m'ont permis de mener à bien cette étude.

Que toute ma sympathie soit acquise aux membres du Laboratoire pour l'amitié qu'ils m'ont témoignée.

Je ne saurais oublier ceux qui ont contribué à la réalisation matérielle du présent mémoire et en particulier Madame NAVREZ qui s'est chargée avec gentillesse de la tâche ingrate de la frappe. Je leur adresse tous mes remerciements.

INTRODUCTION

Les récentes études concernant les spectres micro-ondes des molécules du type toupie asymétrique légère, c'est-à-dire caractérisées par de faibles moments d'inertie, ont montré qu'il était possible à partir d'un hamiltonien et d'un nombre raisonnable de mesures de caractériser la molécule à l'aide de paramètres moléculaires, et de prédire de façon précise le spectre de rotation sur une large gamme de fréquence.

Caractérisant une molécule par ses constantes et choisissant une forme de raie, nous nous proposons donc de construire un modèle qui, de façon automatique, nous permettra d'exprimer l'absorption par ces molécules d'un rayonnement électromagnétique, les seuls paramètres physiques étant la pression et la température.

Nous rappellerons tout d'abord, les bases théoriques nécessaires à la construction de ce modèle; dans le cadre d'une application à l'absorption atmosphérique, nous prendrons comme exemple, les spectres de rotation de l'eau et de l'ozone dans les domaines millimétrique et décimillimétrique.

D'autre part, l'analyse des spectres de vibration - rotation de ces toupies asymétriques légères est également possible à l'aide de notre modèle ; ainsi tracerons - nous, à titre d'exemple, celui d'une bande de vibration de la molécule d'anhydride sulfureux.

A - E T U D E T H E O R I Q U E

I - TRANSITIONS DE ROTATION ET DE VIBRATION - ROTATION

- 1 - Hamiltonien de rotation
- 2 - Symétrie des niveaux
- 3 - Règles de sélection

II - ELEMENTS DE MATRICE DU MOMENT DIPOLAIRE POUR UNE TOUPIE ASYMETRIQUE

- 1 - Cas des transitions de type Q
- 2 - Cas des transitions de type R
- 3 - Cas des transitions de type P

III - ABSORPTION

- 1 - Forme de raie
- 2 - Etude de la fonction de partition

I – TRANSITIONS DE ROTATION ET DE VIBRATION - ROTATION

Une molécule est un ensemble d'atomes, noyaux et électrons reliés entre eux par des forces. A l'intérieur de la molécule, les noyaux et les électrons sont en mouvement. Le mouvement des électrons est beaucoup plus rapide sur celui des noyaux, du fait de leur grande différence de masse ; en vertu de l'approximation de BORN - OPPENHEIMER, nous séparons totalement ces deux mouvements. En particulier, pour les molécules possédant un moment dipolaire permanent, nous pouvons considérer qu'en moyenne, les atomes se sont échangés un certain nombre d'électrons, dits électrons de valence et se meuvent dans un champ coulombien. Nous sommes intéressés par le mouvement de ces atomes dans la molécule et pour celui de la molécule considérée comme un tout autour de son centre de gravité.

1) HAMILTONIEN DE ROTATION

L'énergie de vibration - rotation E des molécules est quantifiée et les niveaux d'énergie permis sont déterminés par l'équation aux valeurs propres $(H - E) \Psi = 0$ où H est le hamiltonien de vibration - rotation et Ψ la fonction propre correspondante.

1 - 1) Approximation du rotateur rigide

Les hypothèses de la molécule rigide et de l'oscillateur harmonique isotrope permettent de négliger le terme d'interaction vibration - rotation.

Le hamiltonien du rotateur s'écrit alors

$$H_R = \frac{1}{2} \left[\frac{P_x^2}{I_x} + \frac{P_y^2}{I_y} + \frac{P_z^2}{I_z} \right]$$

x, y, z désignent les axes principaux d'inertie et forment ainsi un repère mobile (en rotation) du système ; P_x, P_y, P_z représentent les projections du moment cinétique de rotation et sont liées par :

$$P_x^2 + P_y^2 + P_z^2 = P^2 ;$$

$$[P_x, P_y] = -i\hbar P_z ; [P_y, P_z] = -i\hbar P_x ; [P_z, P_x] = -i\hbar P_y$$

Si X, Y, Z est un repère fixe, P_X, P_Y, P_Z satisfont à des règles de commutation du même type avec un changement de signe de i .

On rapporte l'espace des états à une base de vecteurs propres communs aux opérateurs P^2, P_Z, P_Z telle que :

$$P^2 |J, K, M\rangle = J(J+1) \hbar^2 |J, K, M\rangle$$

$$P_Z |J, K, M\rangle = M \hbar |J, K, M\rangle$$

$$P_Z |J, K, M\rangle = K \hbar |J, K, M\rangle$$

J, K, M sont trois nombres quantiques entiers tels que $-J \leq \frac{K}{M} \leq +J$, les autres composantes du moment cinétique ont alors des matrices représentatives telles que conventionnellement (2) P_Y, P_Y soient réelles et P_X, P_X imaginaires.

Dans le cas général, c'est-à-dire dans le cas d'une toupie asymétrique, le hamiltonien commute avec P^2 et P_Z mais non avec P_Z . La détermination des états d'énergie possibles s'effectue alors par le calcul des valeurs propres de la matrice énergie. L'opérateur s'écrit sous la forme suivante :

$$H_R = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2 I_Y} + \frac{1}{2 I_Z} \right] P^2 + \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2 I_Z} - \frac{1}{2 I_Y} \right] W$$

avec

$$W = P_Z^2 + P_X^2 \frac{\left[\frac{1}{I_X} - \frac{1}{2 I_Y} - \frac{1}{2 I_Z} \right]}{\left(\frac{1}{2 I_X} - \frac{1}{2 I_Z} \right)} - P_Y^2$$

Dans la base considérée, P^2 et P_Z sont diagonaux.

$$\langle J, K, M | P^2 | J, K, M \rangle = \hbar^2 J(J+1)$$

$$\langle J, K, M | P_Z^2 | J, K, M \rangle = \hbar^2 K^2$$

Dans cette même base, les seuls éléments non nuls de P^2_x et P^2_y s'expriment par :

$$\begin{aligned} \langle J, K, M | P^2_y | J, K \pm 2, M \rangle &= - \langle J, K, M | P^2_x | J, K \pm 2, M \rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{4} \{ [J (J + 1) - K (K \pm 1)] [J (J + 1) - (K \pm 1) (K \pm 2)] \}^{1/2} \end{aligned}$$

Les éléments diagonaux contiennent un terme commun $J (J + 1) \hbar^2$. La diagonalisation de la matrice H_R dans les sous espaces de J et M fixés, se ramène donc à celle de W .

Cette matrice peut s'écrire en fonction du seul paramètre de Ray :

$$\kappa = \frac{2 B - A - C}{A - C}$$

avec

$$A = \frac{h}{8 \pi^2 I_a}, \quad B = \frac{h}{8 \pi^2 I_b}, \quad C = \frac{h}{8 \pi^2 I_c}$$

I_a, I_b, I_c sont les moments d'inertie de la molécule qui, par convention en spectroscopie moléculaire, sont classés :

$$I_a \leq I_b \leq I_c$$

Les 3! possibilités d'identifier I_a, I_b, I_c avec I_x, I_y, I_z donnent 6 représentations telles que 3 rendent direct a, b, c et 3 correspondent au sens inverse.

Ces possibilités sont résumées dans le tableau :

	I ^r	I ^l	II ^r	II ^l	III ^r	III ^l
x	b	c	c	a	a	b
y	c	b	a	c	b	a
z	a	a	b	b	c	c

Suivant les identifications choisies, les éléments de la matrice énergie ont des expressions différentes de forme générale (2)

$$\langle J, K, M | W | J, K, M \rangle = F [J (J + 1) - K^2] + G K^2 = F (J) (J + 1) - [F - G] K^2$$

$$\langle J, K, M | W | J, K + 2, M \rangle = H f (J, K + 1) \quad \text{où}$$

$$f (J, K) = f (J, - K) = \frac{1}{2} [J (J + 1) - K (K + 1)]^{1/2} [J (J + 1) - K (K - 1)]^{1/2}$$

Les valeurs de F, G, H sont données par :

	I ^r	I ^ℓ	II ^r	II ^ℓ	III ^r	III ^ℓ
F	$\frac{1}{2} (k - 1)$	$\frac{1}{2} (k - 1)$	0	0	$\frac{1}{2} (k + 1)$	$\frac{1}{2} (k + 1)$
G	1	1	k	k	- 1	- 1
H	$-\frac{1}{2} (k + 1)$	$\frac{1}{2} (k + 1)$	1	- 1	$\frac{1}{2} (k - 1)$	$-\frac{1}{2} (k - 1)$

Dans la représentation I^r la matrice s'écrit alors :

$$H_R = \frac{1}{2} (A + C) P^2 + \frac{1}{2} (A - C) W$$

$$W = \frac{k - 1}{2} p^2 - \left(\frac{k - 3}{2} \right) p_z^2 - \frac{1}{2} (k + 1) (p_y^2 - p_x^2)$$

$$\langle J, K, M | W | J, K, M \rangle = \frac{1}{2} (k - 1) [J (J + 1) - K^2] + K^2$$

$$\langle J, K, M | W | J, K + 2, M \rangle = \langle J, K + 2, M | W | J, K, M \rangle = -\frac{1}{2} (k + 1) [f (J, K + 1)]^{1/2}$$

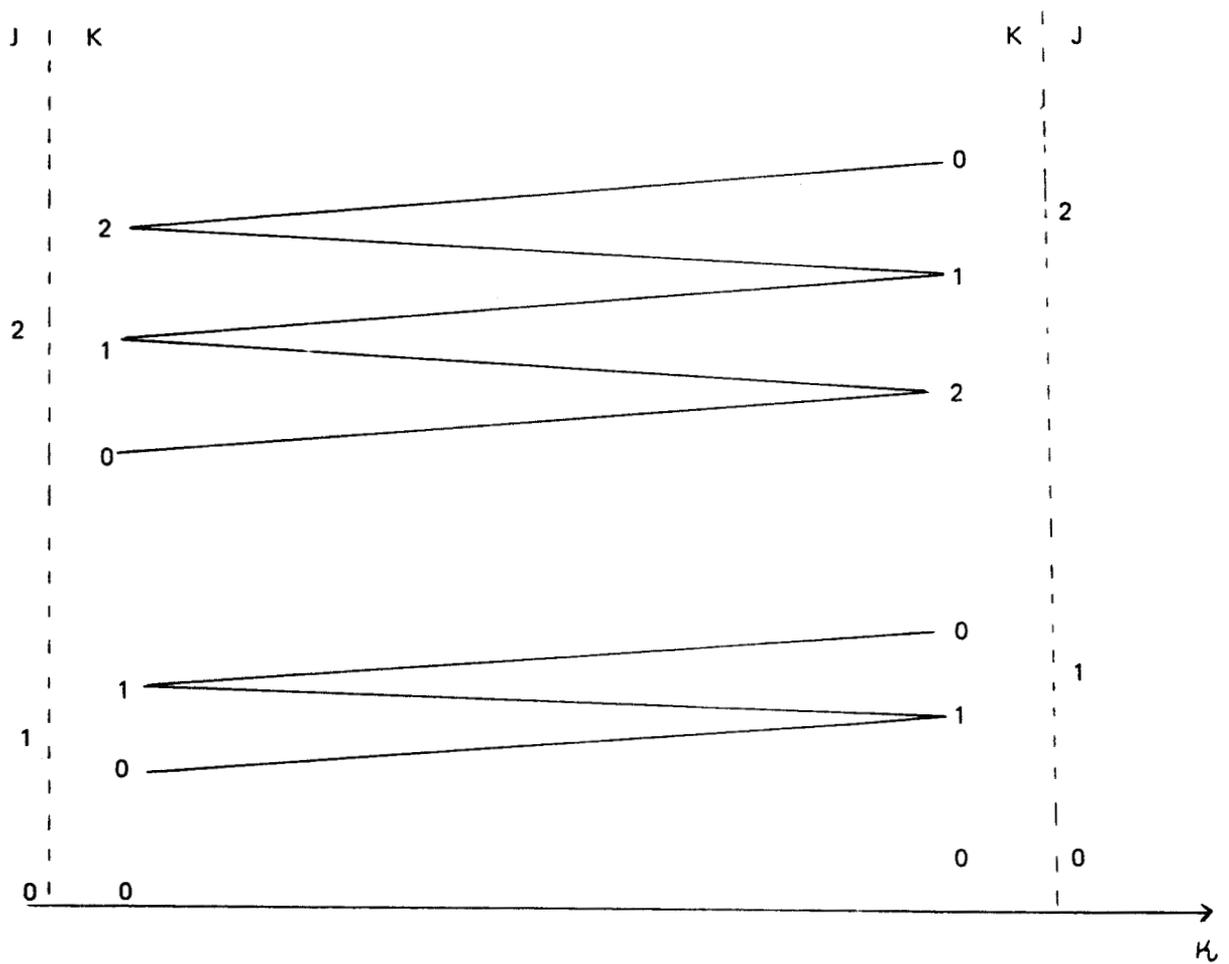
La base de vecteurs propres qui diagonalise la matrice est désignée par la notation

$| J, \tau, M \rangle$ telle de $\tau = - J, J + 1, \dots, | 0 |, \dots, J - 1, J$.

Cette notation est plus souvent remplacée par la notation de Mulliken exprimée en fonction des cas limites des toupies symétriques.

$$|K| = K_{-1}$$

$$|K| = K_{+1}$$



rotateur allongé
B = C

rotateur aplati
A = B

$$|J, \tau, M\rangle \equiv |J_{K_{-1}}, K_{+1}, M\rangle \quad \text{avec} \quad \tau = K_{-1} - K_{+1}$$

Ce vecteur est caractérisé par la parité de K_{-1} et K_{+1} .

1, 2) SYMETRIE DE LA MATRICE ENERGIE

L'étude des propriétés de symétrie des états d'énergie ou états de rotation, simplifie le problème. Les rotations définies dans le système de référence lié à la molécule, ne modifiant pas l'état du mouvement car H et R commutent, forment avec l'opération identité le groupe D_2 dont la table de caractères s'écrit

	E	R_a	R_b	R_c
A	1	1	1	1
B_a	1	1	-1	-1
B_b	1	-1	1	-1
B_c	1	-1	-1	1

Ces opérateurs unitaires ont des valeurs propres de module unité et sont liés par la relation $R_a R_b = R_c$. La compatibilité de ces opérations de symétrie avec les équations du mouvement permet d'écrire que si $|a\rangle$ et $|s\rangle$ appartiennent à deux représentations irréductibles différentes

$$\langle a | H_R | s \rangle = 0$$

la matrice se transforme donc par permutation et groupement des vecteurs symétriques et antisymétriques. Les vecteurs de base de la toupie symétrique n'appartiennent pas à ce groupe de symétrie mais Wang a montré qu'il existait une combinaison linéaire d'entre eux appartenant à ce groupe (3). En représentation I^r

$$R_a | J, K, M \rangle = (-1)^K | J, K, M \rangle$$

c'est-à-dire dans la limite de la toupie symétrique

$$R_a | J, K_{-1}, M \rangle = (-1)^{K_{-1}} | J, K_{-1}, M \rangle$$

Pour R_a et R_c , les vecteurs de ces sous matrices ont même type de symétrie ; ils appartiennent donc à une même représentation irréductible dont les caractères sont :

	R_a	R_c
E^-	+ 1	$- (-1)^J$
O^-	- 1	$- (-1)^J$
E^+	+ 1	$(-1)^J$
O^+	- 1	$(-1)^J$

Conformément à la notation introduite par Mulliken, les symboles e et o permettent alors de caractériser les états

I^r	J pair	J impair
E^+	e e	e o
E^-	e o	e e
O^+	o e	o o
O^-	o o	o e

Puisque H_R est d'ordre $2J + 1$, l'ordre des sous matrices est :

	J pair	J impair
E^+	$\frac{1}{2} (J + 2)$	$\frac{1}{2} (J + 1)$
E^-	$\frac{1}{2} J$	$\frac{1}{2} (J - 1)$
O^+	$\frac{1}{2} J$	$\frac{1}{2} (J + 1)$
O^-	$\frac{1}{2} J$	$\frac{1}{2} (J + 1)$

Plus généralement, la classification des sous matrices par parité de J , K_{-1} et K_1 peut se résumer de la façon suivante (2)

	I^r		II^r		III^r	
	J pair K_{-1} K_1	J impair K_{-1} K_1	J pair K_{-1} K_1	J impair K_{-1} K_1	J pair K_{-1} K_1	J impair K_{-1} K_1
E^+	e e	e o	e e	o o	e e	o e
E^-	e o	e e	o o	e e	o e	e e
O^+	o e	o o	e o	o e	o o	e o
O^-	o o	o e	o e	e o	e o	o o

	I^{ℓ}		II^{ℓ}		III^{ℓ}	
	J pair K_{-1} K_1	J impair K_{-1} K_1	J pair K_{-1} K_1	J impair K_{-1} K_1	J pair K_{-1} K_1	J impair K_{-1} K_1
E^+	e e	e o	e e	o o	e e	o e
E^-	e o	e e	o o	e e	o e	e e
O^+	o o	o e	o e	e o	e o	o o
O^-	o e	o o	e o	o e	o o	e o

la parité de K_{-1} et K_1 suffisant pour caractériser les représentations :

$$A = e e$$

$$B_a = e o$$

$$B_b = o o$$

$$B_c = o e$$

et l'écriture des sous matrices devient :

$$E^+ = \begin{bmatrix} F [J, (J + 1)] & 2^{1/2} H f (J, 1) & 0 & \dots\dots\dots \\ 2^{1/2} H f (J, 1) & F J (J + 1) - (F - G) (2)^2 & H f (J, 3) & \dots\dots\dots \\ 0 & H f (J, 3) & F J (J + 1) - (F - G) 4^2 & \dots\dots\dots \\ 0 & 0 & H f (J, 5) & \dots\dots\dots \\ \dots\dots\dots & \dots\dots\dots & \dots\dots\dots & \dots\dots\dots \end{bmatrix}$$

E^- se déduit de E^+ par suppression de la 1^o ligne et la 1^o colonne

$$O^\pm = \begin{bmatrix} \left\{ \begin{array}{l} F J (J + 1) + (G - F) \\ \pm H f (J, 0) \end{array} \right. & H f (J, 2) & 0 & 0 \dots\dots \\ H f (J, 2) & F (J) (J + 1) - (F - G) 3^2 & H f (J, 4) & 0 \dots\dots \\ 0 & H f (J, 4) & F J (J + 1) - (F - G) 5^2 & 0 \dots\dots \\ & 0 & H f (J, 6) & \dots\dots\dots \\ \dots\dots\dots & \dots\dots\dots & \dots\dots\dots & \dots\dots\dots \end{bmatrix}$$

Les états énergétiques seront les valeurs propres de la matrice ainsi simplifiée auquel s'ajoute le terme fonction de J. La notation de Mulliken permet de remarquer qu'ils croissent uniquement avec K_{-1} .

1 - 3) Molécule en mouvement

Nous avons jusqu'à présent considéré que la molécule formait un ensemble rigide ce qui n'est qu'une approximation. Dans son mouvement la molécule se déforme, il est donc nécessaire d'introduire dans la détermination des niveaux d'énergie des termes correctifs dits de distorsion centrifuge. Différentes méthodes expriment cette correction.

C'est tout d'abord KIVELSON et WILSON (4) qui ont proposé une théorie faisant apparaître la distorsion centrifuge comme une perturbation, au 1^o ordre du rotateur rigide

$$H = H_R + \frac{1}{4} \sum_{g'g} \tau'_{gg'g'} \frac{p_g^2}{g} \frac{p_{g'}^2}{g'}$$

dont le nombre de paramètres τ' se réduit à 6

$$\tau'_{xxxx}, \tau'_{zzzz}, \tau'_{yyyy}, \tau'_{yyzz}, \tau'_{xxyy}, \tau'_{zzxx}$$

Dans le cas de la molécule plane, l'introduction des relations de planéité de DOWLING permet d'écrire deux équations :

$$\tau'_{xxyy} = \tau'_{xxxx} \frac{C^2}{2 B^2} + \tau'_{yyyy} \frac{B^2}{2 C^2} - \tau'_{zzzz} \frac{C^2 B^2}{2 A^4}$$

$$\tau'_{yyzz} = \tau'_{yyzz} \frac{A^2}{2 C^2} + \tau'_{zzzz} \frac{C^2}{2 A^2} - \tau'_{xxxx} \frac{A^2 C^2}{2 B^4}$$

ce qui réduit à 4 les paramètres indépendants.

Toutefois, DREIZLER, DENDL et RUDOLPH (6) ont montré que le modèle proposé n'était valable que dans le cas des molécules planes ; ce qui a conduit Watson à développer une théorie plus générale (7) de distorsion centrifuge. Nous n'en rappelons ici que les grandes lignes :

$$H = \sum_{r, r', r''=0}^{\infty} h_{r, r', r''} (P_x^r P_y^{r'} P_z^{r''} + P_z^r P_y^{r'} P_x^{r''})$$

H hamiltonien standard

où les coefficients $h_{r, r', r''}$ dépendent des paramètres géométriques de la molécule. Ces coefficients sont également réels ; non nuls si :

$$r + r' + r'' = 2n \geq 2 \text{ avec } r, r', r'' \geq 0$$

Une transformation unitaire appliquée au hamiltonien standard simplifie le calcul des valeurs propres en les laissant inchangées. Il prend la forme réduite

$$H_{\text{red}} = H_2 + H_4 + H_6 + \dots$$

c'est-à-dire en se limitant aux termes en P^6

$$H_2 = \frac{1}{2} (X + Y) P^2 + (Z - \frac{X + Y}{2}) P_z^2 + (\frac{X - Y}{2}) (P_x^2 - P_y^2)$$

$$H_4 = -\Delta_J (P^2)^2 - \Delta_{JK} P^2 P_z^2 - \Delta_K P_z^4$$

$$+ (P_x^2 - P_y^2) [-\delta_J P^2 - \delta_K P_z^2]$$

$$+ (-\delta_J P^2 - \delta_K P_z^2) (P_x^2 - P_y^2)$$

$$H_6 = H_J (P^2)^3 + H_{JK} (P^2)^2 P_z^2 + H_{KJ} P^2 P_z^4 + H_K P_z^6$$

$$+ (P_x^2 - P_y^2) (h_J (P^2)^2 + h_{JK} P^2 P_z^2 + h_K P_z^4)$$

$$+ (+ h_J (P^2)^2 + h_{JK} P^2 P_z^2 + h_K P_z^4) (P_x^2 - P_y^2)$$

Cet hamiltonien réduit possède les trois propriétés suivantes :

- il est totalement symétrique par rapport aux opérations de symétrie du groupe D_2 .
- il ne contient que $(2m + 1)$ termes de degré total $2m$
- ses éléments de matrice dans la base de la toupie symétrique sont du type $\Delta K = 0, \pm 2$.

G. STEENBECKELIERS a développé ce hamiltonien réduit de WATSON.

Dans la représentation I^r il s'exprime ainsi (8) (9) .

$$H_{red} = \frac{A + C}{2} P^2 - \Delta_J P^4 + H_J P^6 + \frac{A - C}{2} (\frac{K - 1}{2} P^2 + \frac{3 - K}{2} P_z^2 - \Delta_{JK} P^2 P_z^2 - \Delta_K P_z^4$$

$$+ H_{JK} P^4 P_z^2 + H_{KJ} P^2 P_z^4 + H_K P_z^6 + \frac{A - C}{2} \frac{1 + K}{2} (P_x^2 - P_y^2)$$

$$- 2 \delta_J P^2 (P_x^2 - P_y^2) - \delta_K Z (2) + 2 h_J P^4 (P_x^2 - P_y^2) + h_{JK} P^2 Z (2) + h_K Z (4)$$

avec $Z(i) = (P_x^2 - P_y^2) P_z^i + P_z^i (P_x^2 - P_y^2)$

et peut se mettre sous la forme :

$$H_{\text{red}} = s \mathbb{E} + H$$

où \mathbb{E} désigne la matrice unité d'ordre $2J + 1$; la constante s est choisie telle qu'à l'ordre 0, la matrice scalaire $s \mathbb{E}$ soit la même que celle introduite par King, Hainer et Cross. H est une matrice dont les éléments non nuls correspondent à $\Delta K = 0, \pm 2$. Ainsi en se limitant à l'approximation à l'ordre 2,

$$s = \frac{A+C}{2} J(J+1) - \Delta_J J^2(J+1)^2 + H_J J^3(J+1)^3$$

et les éléments non nuls de H sont :

$$H_{K,K} = \frac{A-C}{2} [K^2 + \frac{K-1}{2} (J(J+1) - K^2) - K^2 [\Delta_{JK} J(J+1) + \Delta_K K^2]] \\ + K^2 [H_{JK} J^2(J+1)^2 + H_{KJ} J(J+1) K^2 + H_K K^4]$$

$$H_{K,K+2} = -f(J, K+1) \frac{A-C}{2} \frac{K+1}{2} + f(J, K+1) [2 \delta_J J(J+1) + \delta_K K^2] \\ - f(J, K+1) [2 h_J J^2(J+1)^2 + h_{JK} J(J+1) K^2 + h_K K^4]$$

$$\text{où } f(J,K) = \frac{1}{2} \sqrt{ [J(J+1) - K(K-1)] [J(J+1) - (K+1)K] } \text{ et } H_{K,K+2} = H_{K+2, K}$$

L'invariance de ce hamiltonien par rapport aux opérations de symétrie permet comme pour le rotateur rigide de factoriser la matrice caractéristique en 4 sous matrices qui dépendent ainsi de 15 constantes: 3 liées à l'ordre 0 , 5 à l'ordre 1 , 7 à l'ordre 2 .

Les constantes de distorsion centrifuge introduites au 1^o ordre c'est-à-dire en P_g^4 sont directement liées aux τ' définis par KIVELSON et WILSON :

$$\Delta_J = -\frac{1}{8} (\tau'_{xxxx} + \tau'_{yyyy})$$

$$\Delta_K = -\frac{1}{4} (\tau'_{xxxx} + \tau'_{yyyy} + \tau'_{zzzz} - \tau'_1)$$

$$\Delta_{JK} = \frac{3}{8} (\tau'_{xxxx} + \tau'_{yyyy}) - \frac{1}{4} \tau'_1$$

$$\delta_j = \frac{1}{16} (\tau'_{yyyy} - \tau'_{xxxx})$$

$$\delta_K = \frac{1-\nu}{8} \tau'_{xxxx} - \frac{\nu}{8} \tau'_{yyyy} - \frac{1}{8} \tau'_1 + \frac{1}{4} \tau'_2$$

avec

$$\nu = \frac{A - C}{B - C}$$

et

$$\tau'_1 = \tau'_{yyzz} + \tau'_{xxzz} + \tau'_{xxyy}$$

$$\tau'_2 = \frac{2}{1 + \kappa} \tau'_{xxyy} + \tau'_{yyzz}$$

2) SYMETRIE DES NIVEAUX -

Dans l'étude quantomécanique des systèmes, le principe d'indiscernabilité joue un rôle essentiel ; les états du système se déduisant l'un de l'autre par permutation de particules identiques doivent être équivalents au point de vue physique, Dans le cas des molécules du type toupie asymétrique, le vecteur d'état doit rester inchangé, ou doit changer de signe, c'est-à-dire qu'il est symétrique ou antisymétrique.

L'état stationnaire de la molécule est défini par son état électronique, son état vibrationnel, son état de rotation et enfin son état de spin nucléaire. Le vecteur d'état résultant, séparant ces différents mouvements, est le produit tensoriel de chacun des vecteurs d'état.

$$| \& \rangle \otimes | \nu \rangle \otimes | J, K_{-1}, K_1 \rangle \otimes | I \rangle .$$

La symétrie de l'état rotationnel ayant été définie, considérant la molécule dans son état électronique fondamental, nous étudierons successivement la fonction vibrationnelle et de spin.

2 - 1) Etude de la symétrie de l'état vibrationnel

Les toupies asymétriques ne possèdent aucun axe d'ordre supérieur au second. Donc, pour les molécules de ce type toutes les fréquences de vibration sont simples car leur groupe de symétrie ne possède que des représentations irréductibles à une dimension.

Le caractère de la représentation irréductible est ± 1 ce qui correspond respectivement à des vecteurs d'état symétrique ou antisymétrique.

Ainsi l'état de vibration sera-t-il symétrique ou antisymétrique, c'est-à-dire de type A ou B. En particulier, notons que l'état fondamental de vibration est symétrique.

2 - 2) *Statistique de spin*

Si la molécule a un couple de noyaux identiques de spin I , il leur correspond dans cet espace de spin nucléaire des vecteurs d'états $|1, \alpha_1\rangle$ et $|2, \alpha_2\rangle$, α_1 et α_2 sont alors les projections du moment de spin sur l'axe z . Chacun de ces vecteurs peut prendre $(2I + 1)$ valeurs par rapport à l'autre et le vecteur d'état total de spin prend $(2I + 1)^2$ valeurs ;

- pour $(2I + 1)$ valeurs, le vecteur total d'état sera symétrique ($\alpha_1 = \alpha_2$)
- si $\alpha_1 \neq \alpha_2$ le vecteur d'état n'est ni symétrique ni antisymétrique. Une combinaison linéaire d'entre eux permet toutefois d'obtenir $(2I + 1) 2I$ vecteurs donnant naissance à deux quantités égales de vecteurs symétriques et antisymétriques.

$$|1, \alpha_1\rangle |2, \alpha_2\rangle \pm |1, \alpha_2\rangle |2, \alpha_1\rangle$$

soit au total :

$$(I + 1) (2I + 1) \text{ états symétriques}$$

$$I (2I + 1) \text{ états antisymétriques}$$

2 - 3) *Symétrie du vecteur d'état total*

Le vecteur d'état est égal au produit des différents vecteurs d'état ; en considérant le cas particulier de l'état électronique fondamental, $|v\rangle \otimes |R\rangle \otimes |I\rangle$ doit, suivant la statistique de Bose et de Fermi être symétrique pour des bosons ou une molécule possédant un nombre pair de couples de fermions et antisymétrique pour une molécule ayant un nombre impair de couples de fermions. Leur nombre, dans le cas particulier d'une molécule de type C_{2v} , n'ayant qu'un couple de fermions ou un couple de bosons, est défini dans le tableau suivant :

$ v\rangle$	$ R\rangle$	Un couple de Bosons	Un couple de Fermions
+ 1	e e o o	$(I + 1) (2I + 1)$	$(I) (2I + 1)$
+ 1	e o o e	$I (2I + 1)$	$(I + 1) (2I + 1)$
- 1	e e o o	$I (2I + 1)$	$(I + 1) (2I + 1)$
- 1	e o o e	$(I + 1) (2I + 1)$	$I (2I + 1)$

3) ACTION D'UN CHAMP DE RAYONNEMENT - REGLES DE SELECTION

En présence d'un champ de rayonnement suffisamment faible, dans l'approximation dipolaire électrique, le hamiltonien de la molécule s'écrit :

$$H = H_0 + H_{em}(t)$$

où H_0 est le hamiltonien indépendant du temps et $H_{em}(t)$ celui de perturbation en présence de champ électromagnétique qui peut être traité par la méthode de perturbation dépendant du temps.

Nous savons que ce hamiltonien est susceptible de provoquer des transitions d'un état d'énergie stationnaire $|k\rangle$ à un autre $|j\rangle$. La probabilité de transition par unité de temps provoquée par le rayonnement de pulsation ω est donnée par :

$$\left[\frac{d}{dt} |\langle j | U(t) | k \rangle|^2 \right]_{t=0} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle j | W | k \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_{jk})$$

$$\omega_{jk} = \frac{E_j^0 - E_k^0}{\hbar} \quad \text{où } E_j^0 \text{ et } E_k^0 \text{ sont les valeurs propres de } H_R.$$

$U(t)$ est l'opérateur d'évolution de la molécule et

$$\langle j | W | k \rangle = \vec{E} \cdot \langle j | \vec{\mu} | k \rangle$$

\vec{E} étant un vecteur indépendant du temps caractéristique de l'amplitude maximale du champ électrique

Dans l'approximation où l'interaction vibration-rotation peut être considérée comme nulle, $H = H_R + H_V$ c'est-à-dire $E = E_V + E_R$, le vecteur d'état se met sous la forme $|V\rangle \otimes |R\rangle \otimes |I\rangle$.

Si $\vec{\mu}$ est le moment dipolaire électrique de la molécule et que x, y, z est un repère mobile de vecteur unitaire $\vec{\lambda}_g$ alors que X, Y, Z est un repère fixe de vecteur unitaire $\vec{\lambda}_F$ dans l'espace, ce moment électrique par rapport à l'un des axes mobiles s'écrit :

$$\mu_x = (\mu_x)_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \mu_x}{\partial Q_k} \right)_{Q_k=0} Q_k + \dots$$

où $(\mu_x)_0$ est le moment dipolaire permanent et Q_k la k^o coordonnée normale.

Par rapport à un axe fixe la composante est :

$$\mu_X = \mu_x \vec{\lambda}_x \cdot \vec{\lambda}_X + \mu_y \vec{\lambda}_y \cdot \vec{\lambda}_X + \mu_z \vec{\lambda}_z \cdot \vec{\lambda}_X$$

ou de façon générale :

$$\mu_F = \sum_{x,y,z} \mu_g \vec{\lambda}_g \cdot \vec{\lambda}_F = \sum_g \phi_{Fg} \mu_g$$

où les ϕ_{Fg} sont appelés les cosinus directeur du repère lié à la molécule par rapport au repère lié au rayonnement électromagnétique.

Les éléments de matrice du moment électrique ont ainsi la forme :

$$\langle V' | R' | \mu_F | V'' | R'' \rangle = \langle V' | \otimes \langle R' | \mu_F | R'' \rangle \otimes V'' \rangle$$

c'est-à-dire qu'au premier ordre

$$\langle V' | \otimes \langle R' | \sum_g \phi F_g [(\mu_g)_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k] | R \rangle \otimes | V \rangle$$

Une transition de rotation pure s'effectue entre niveaux d'un même état vibrationnel, elle est ainsi due au dipole permanent de la molécule.

On sait que cette probabilité de transition est proportionnelle à :

$$\sum_g (\mu_g)_0^2 | \langle R' | \phi F_g | R \rangle |^2$$

Une transition de vibration rotation est due à la variation du moment dipolaire entre les deux états de vibration entre lesquels s'effectue la transition. Elle a comme probabilité :

$$\sum_g | \langle V' | \sum_k \frac{\partial \mu_g}{\partial Q_k} Q_k | V \rangle |^2 | \langle R' | \phi F_g | R \rangle |^2$$

Ce terme sera non nul si d'une part l'un des termes

$$| \langle V' | \sum_k \frac{\partial \mu_g}{\partial Q_k} Q_k | V \rangle |^2$$

est non nul, ce qui s'écrit : $\Delta V = \pm 1$ dans l'approximation des petits mouvements et pour un développement limité au 1^o ordre des coordonnées normales, et si d'autre part :

$$\langle J', \tau', M' | \phi F_g | J, \tau, M \rangle$$

est différent de zéro.

Cet élément de la matrice cosinus directeur peut s'écrire de façon générale à l'aide du théorème de Wigner Eckart

$$\langle J', \tau' || \psi_{Fg} || J, \tau \rangle \langle J', M' | U_F | J, M \rangle$$

où $\langle J', M' | U_F | J, M \rangle$ sont communs à tous les éléments et sont non nuls, si

$$\begin{array}{lll} F = Z & \Delta J = 0, \pm 1 & \Delta M = 0 \\ F = X \text{ ou } Y & \Delta J = 0, \pm 1 & \Delta M = \pm 1 \end{array}$$

3 - 1) Règles de sélection de rotation pure

A ce niveau, les règles de sélection sont obtenues à partir des considérations de symétrie : puisque les états sont classés par rapport aux deux rotations de π , indépendantes, d'une part R_a par rapport à l'axe a et d'autre part R_c par rapport à l'axe c, les composantes du moment électrique suivant les axes appartiennent aux représentations B_a, B_b, B_c du groupe D_2 . Le produit des caractères des représentations des états initial, final et de la composante du moment responsable de la transition doit être +1, c'est-à-dire que cet élément doit appartenir à la représentation identique A ;

composante du moment dipolaire	Représentation		en notation de Mulliken	
	Initiale	Finale	R I	R F
a	A	\longleftrightarrow B_a	e e	\rightarrow e o
	B_b	\longleftrightarrow B_c	o e	\rightarrow o o
b	A	\longleftrightarrow B_b	e e	\leftrightarrow o o
	B_c	\longleftrightarrow B_a	o e	\leftrightarrow e o
c	A	\longleftrightarrow B_c	e e	\leftrightarrow o e
	B_a	\longleftrightarrow B_b	e o	\leftrightarrow o o

3 - 2) Règles de sélection de vibration

Quelle que soit la vibration considérée, les règles de sélection sont données par $\Delta V = \pm 1$. Ces transitions sont dues à la variation du moment dipolaire entre les deux états de vibration considérés c'est-à-dire à $\langle V' | \sum_k \frac{\partial \mu_g}{\partial Q_k} Q_k | V \rangle$.

La molécule est caractérisée par son groupe de symétrie, l'élément considéré doit alors appartenir à la représentation identique.

Ainsi dans le cas particulier des toupies asymétriques du type C_{2v} les éléments du groupe sont C_2 , σ_v et σ'_v de table de caractère identique à D_2 .

Une transition entre état de même symétrie correspond donc à une variation de moment dipolaire suivant l'axe de la molécule alors que si l'état de vibration change de symétrie ceci se traduit par une variation de moment dipolaire suivant un axe perpendiculaire à l'axe de la molécule.

II – ELEMENTS DE MATRICE DU MOMENT DIPOLAIRE POUR UNE TOUPIE ASYMETRIQUE

Les éléments de matrice du moment dipolaire auxquels est directement proportionnelle l'intensité d'absorption du champ électromagnétique par la molécule, ne sont pas réductibles à une forme simple à l'opposé de ceux d'un rotateur symétrique. Ceci est dû au fait que P_z ne commute pas avec H_R .

L'étude la plus élaborée de ce sujet reste actuellement celle de SCHWENDEMANN (10); avec la méthode du calcul de l'énergie comme guide, nous utilisons les éléments de matrice des cosinus directeurs d'une toupie symétrique pour la détermination de ceux d'une asymétrique.

Par les symétries, nous avons donc mis le hamiltonien sous forme $H_R = H^+ + H^-$ c'est-à-dire opérer un changement de base de l'espace des états dont la matrice de passage X était la matrice de Wang. Ainsi donc, si φ_{Fg} sont les cosinus directeurs (2) dans la base de la toupie symétrique, ils s'écrivent après ce changement de base :

$$\phi_{Fg}^W = X \phi_{Fg} X \quad \text{car } X^{-1} = X^t = X$$

Les φ_{Fg} sont donnés par (2)

	Valeur de J'		
	J+1	J	J-1
$(\Phi_{Fg}) J, J'$	$[4(J+1)\sqrt{(2J+1)(2J+3)}]^{-1}$	$[4J(J+1)]^{-1}$	$[4J\sqrt{4J^2-1}]^{-1}$
$(\Phi_{Fz}) J, K', J'K$	$2\sqrt{(J+K+1)(J-K+1)}$	$2K$	$-2\sqrt{J^2-K^2}$
$(\Psi_{Fy}) J, K', J', K \pm 1$ $= \mp i(\Phi_{Fx}) J, K', J', K \pm 1$	$\mp \sqrt{(J \pm K + 1)(J \pm K + 2)}$	$\sqrt{(J \mp K)(J \pm K + 1)}$	$\mp \sqrt{(J \mp K)(J \mp K - 1)}$
$(\Phi_{Zg}) J, M', J', M$	$2\sqrt{(J+M+1)(J-M+1)}$	$2M$	$-2\sqrt{J^2-M^2}$
$(\Phi_{Yg}) J, M', J', M \pm 1$ $= \pm i(\Phi_{Xg}) J, M', J', M \pm 1$	$\pm \sqrt{(J \pm M + 1)(J \pm M + 2)}$	$\sqrt{(J \mp M)(J \pm M + 1)}$	$\mp \sqrt{(J \mp M)(J \mp M - 1)}$

La parité de K_{-1} a permis de mettre la matrice du hamiltonien sous la forme $E^+, E^-, 0^+, 0^-$. Ensuite, les niveaux d'énergie sont obtenus par diagonalisation

$\Lambda = T' \begin{matrix} E^\pm \\ 0^\pm \end{matrix} T$. Dans cette nouvelle base la matrice des cosinus directeurs s'écrit alors :

$$\phi_{Fg}^A = T_I^{-1} \phi_{Fg}^W T_F$$

où T_I et T_F sont les matrices de passage. Leur matrice est diagonale entre J et M et il est possible d'écrire :

$$\sum_{FMM'} |\langle J, M | \phi_{Fg} | J', M' \rangle|^2 = 3 |\langle J | \phi_{Zg} | J' \rangle|^2 |\langle J, M | \phi_{Zg}^A | J', M' \rangle|^2$$

$$\sum_{MM'} |\langle J, M | \phi_{Zg} | J', M' \rangle|^2$$

Avec les conventions de signe de phase de KING-HAINER-CROSS (2)

$$3 |\langle J | \phi_{Zg} | J' \rangle|^2 \sum_{MM'} |\langle J, M | \phi_{Zg} | J', M' \rangle|^2 =$$

Si $J' = J$ $C = \frac{2J+1}{4J(J+1)}$

$J' = J+1$ $C = \frac{1}{4(J+1)}$

$J' = J-1$ $C = \frac{1}{4J}$

L'expression des éléments dipolaires est alors

$$C |\langle J, M | \phi_{Zg}^A | J', M' \rangle|^2$$

Expression simplifiée des éléments ϕ_{Fg}^W

Le changement de base introduit par Wang s'écrit

$$X = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} -\mathcal{E} & 0 & \mathcal{R} \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \\ \mathcal{R} & 0 & \mathcal{E} \end{bmatrix}$$

Pour les transitions de type Q_a

$$\left[\begin{array}{ccc} 0 & & 0 \\ \hline & 2r & 0 \\ & & 2(r+2) \\ & 0 & \dots \end{array} \right] \quad T 1.1$$

de forme générale $(r+2q) \leq J$ ou $J-1$ avec

r	symétrie du niveau initial
2	E^+
2	E^-
1	0^+
1	0^-

si E^+ n'appartient pas à la transition, on supprime la 1^{ère} ligne de T 1.1, on obtient ainsi T 1.2.

1-2) Transitions de type c

Exprimons de même les éléments de $X_J \overset{0}{\underset{J}{\curvearrowright}} X_J$ en posant :

$$\phi(K, K+1) = [(J-K)(J+K+1)]^{1/2}$$

$$\phi(K, K-1) = [(J+K)(J-K+1)]^{1/2}$$

$$\phi(-K, -K+1) = \phi(K, K-1)$$

soit :

$$\phi(-K, -K-1) = \phi(K, K+1)$$

1 - 3 / Transitions de type b

elles se déduisent des précédentes puisque, avec la convention adoptée, les cosinus directeurs de la toupie symétrique sont pour les transitions de ce type :

$$\phi(K, K+1) = i [J(J+1) - K(K+1)]^{1/2}$$

$$\phi(K, K-1) = -i [J(J+1) - K(K-1)]^{1/2}$$

$$\phi(-K, -K+1) = i [J(J+1) - (-K)(-K+1)]^{1/2} = -\phi(K, K-1)$$

$$\phi(-K, -K-1) = -i [J(J+1) - (-K)(-K-1)]^{1/2} = -\phi(K, K+1)$$

ce qui permet d'écrire :

$$A' + A\chi^c = 0$$

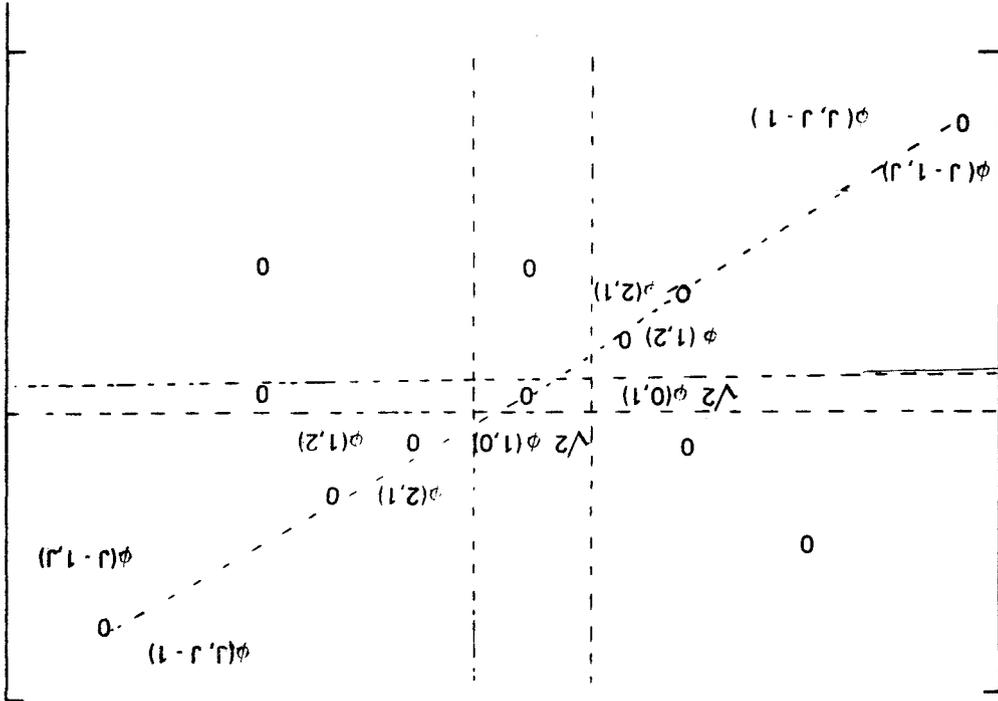
$$A\chi^c + A = 0$$

$$B^c + B = 0$$

$$C\chi^c + C = 0$$

$$D = 0$$

$$\text{et } X_j \rho_j^c X_j =$$



Les termes au-dessus de la diagonale sont négatifs ($B = -1$), les autres positifs,

tous les termes sont aussi imaginaires. Les transitions correspondent à des états de symétrie et

de parité en K_1 différentes.

Les matrices correspondant aux transitions de types b et c prennent toutefois

toutes une forme commune à un facteur $e^{i\pi/2}$ près.

Ainsi pour les transitions de type Q_c ou Q_b la matrice des cosinus directeurs dans la base de Wang est :

$$T_{2.1} \begin{bmatrix} 2J(J+1) & & 0 & & & & \\ B [J (J + 1) - 2]^{1/2} & & [J (J + 1) - 6]^{1/2} & & 0 & \dots & \\ 0 & & B [J (J + 1) - 12]^{1/2} & & 0 & \dots & \\ 0 & & 0 & & 0 & \dots & \\ \dots & & \dots & & \dots & \dots & \end{bmatrix}$$

de forme générale $J (J + 1) - q (q + 1)$. q ayant pour première valeur 0 et étant croissant par pas de 1 jusque $J - 1$. Nous omettons la première ligne dans T 2.1 si l'un des états n'appartient pas à E^+ pour obtenir T 2.2 .

2) ETUDE DES TRANSITIONS R

Leur forme générale est:

$$X_J \phi_J^{+1} X_{J+1}$$

En précisant les dimensions de

$$X_J : 2J + 1$$

$$X_{J+1} : 2J + 3$$

$$\phi_J^{+1} : 2J + 1, 2J + 3$$

$$X_J \phi_J^{+1} X_{J+1} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} A' + A^{\ell c} & \sqrt{2} (- C' + C^{\ell}) & - A^{\cdot c} + A^{\ell} \\ \sqrt{2} (- B' + B^c) & 2 D & \sqrt{2} (B^{\cdot c} + B) \\ - A^{\cdot \ell} + A^c & \sqrt{2} (C^{\cdot \ell} + C) & A^{\cdot \ell c} + A \end{bmatrix}$$

Etudions successivement les trois types de transitions R .

C'est-à-dire que les transitions s'effectuent entre états de même symétrie par rapport à la rotation R_{Oz} et de même parité en K_{-1} . En d'autres termes une R_{Oz} s'écrit :

$$\begin{aligned} E^+ &\rightarrow E^+ \\ 0^+ &\rightarrow 0^+ \\ 0^- &\rightarrow 0^- \\ E^- &\rightarrow 0^- \end{aligned}$$

dont les termes ϕ_{Za}^W dans la base de Wang sont :

T 3.1

$$\begin{bmatrix} 2 [(J+1)^2 - r^2]^{1/2} & & & 0 \\ & 2 [(J+1)^2 - (r+2)^2]^{1/2} & & \\ & & \dots & \\ 0 & & & \dots \end{bmatrix}$$

de forme générale : $2 [(J+1)^2 - (r+2q)^2]^{1/2}$ tant que $r + 2q < J + 1$

avec :

$$\begin{aligned} r &= 0 \text{ pour } E^+ \\ r &= 2 \text{ pour } E^- \\ r &= 1 \text{ pour } 0^\pm \end{aligned}$$

2 - 2) Transitions de type c

Les éléments de matrice non nuls des cosinus directeurs dans la base de la toupie symétrique étant :

$$\begin{aligned} \phi(K, K+1) &= - [(J+K+1)(J+K+2)]^{1/2} \\ \phi(K, K-1) &= + [(J-K+1)(J-K+2)]^{1/2} \\ \phi(-K, -K+1) &= - \phi(K, K-1) \\ \phi(-K, -K-1) &= - \phi(K, K+1) \end{aligned}$$

les formes de A' et A sont alors :

$$A' = \begin{bmatrix} \phi(-J, -J-1) & 0 & \phi(-J, -J+1) & & & \\ & 0 & \phi(-J-1, -J) & 0 & & \\ & & & \dots & & \\ & & & & \phi(-2, -1) & \\ & & & & & \phi(-1, -2) & 0 \end{bmatrix}$$

et celle des transitions $0^- \rightarrow E^+$ s'écrit :

$$T 5.1 \quad \begin{bmatrix} \sqrt{2} [J(J+1)]^{1/2} & B [(J+2)(J+3)]^{1/2} & 0 & 0 \\ 0 & [(J-2)(J-1)]^{1/2} & B [(J+4)(J+5)]^{1/2} & 0 \\ 0 & 0 & [(J-3)(J-4)]^{1/2} & \dots\dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots\dots \\ \dots\dots & \dots\dots & \dots\dots & \dots\dots \end{bmatrix}$$

de terme général commun

$$(J + 1 \pm q) (J + 1 \pm (q+1))$$

q a comme valeur de départ 0 et croît d'une unité pour chaque élément de la diagonale et de la sous diagonale tant que $q = J - 1$ ou J , et $B = -1$.

La matrice T 4.2 calculée pour des transitions de type $E^- \rightarrow 0^+$ s'obtient par élimination de la 1^{ère} ligne de T 4.1. Quant à celle calculée pour des transitions de type $0^+ \rightarrow E^-$ T 5.2 elle se déduit par élimination de la 1^{ère} colonne de T 5.1.

2 - 3) Une étude semblable nous permettrait d'atteindre les transitions de type b, comme dans le cas des Q_b les termes sont imaginaires ; conformément à la convention adoptée, nous obtenons des matrices semblables mais imaginaires avec $B = +1$.

3) TRANSITION DE TYPE P - ΔJ = - 1

Etant donné la symétrie, ses éléments se déduisent de ceux des transitions de type R.

Les propriétés et forme de ces différents tableaux sont résumés ci-après :

g	J	J'	r		-B	nombre de lignes de T	nombre de colonnes de T
a	J, E ⁺	J, E ⁻	0	T 1,1		1/2 (J + 2)	1/2 J
a	J, O ⁺	J, O ⁻	1	T 1,2		1/2 (J + 1)	1/2 (J + 1)
b	J, E ⁺	J, O ⁻	0	T 2,1	+ 1	1/2 (J + 2)	1/2 (J + 1)
b	J, E ⁻	J, O ⁺	2	T 2,2	+ 1	1/2 J	1/2 (J + 1)
c	J, E ⁺	J, O ⁺	0	T 2,1	- 1	1/2 (J + 2)	1/2 (J + 1)
c	J, E ⁻	J, O ⁻	2	T 2,2	- 1	1/2 J	1/2 (J + 1)
a	J, E ⁺	J + 1, E ⁺	0	T 3,1		1/2 (J + 2)	1/2 (J + 3)
a	J, O ⁺	J + 1, O ⁺	1	T 3,1		1/2 (J + 1)	1/2 (J + 2)
a	J, O ⁻	J + 1, O ⁻	1	T 3,1		1/2 (J + 1)	1/2 (J + 2)
a	J, E ⁻	J + 1, E ⁻	2	T 3,1		1/2 J	1/2 (J + 1)
b	J, E ⁺	J + 1, O ⁺	0	T 4,1	- 1	1/2 (J + 2)	1/2 (J + 2)
b	J, E ⁻	J + 1, O ⁻	2	T 4,2	- 1	1/2 J	1/2 (J + 2)
b	J, O ⁺	J + 1, E ⁺	1	T 5,1	- 1	1/2 (J + 1)	1/2 (J + 3)
b	J, O ⁻	J + 1, E ⁻	1	T 5,2	- 1	1/2 (J + 1)	1/2 (J + 1)
c	J, E ⁺	J + 1, O ⁻	0	T 4,1	+ 1	1/2 (J + 2)	1/2 (J + 2)
c	J, E ⁻	J + 1, O ⁺	2	T 4,2	+ 1	1/2 J	1/2 (J + 2)
c	J, O ⁺	J + 1, E ⁻	1	T 5,2	+ 1	1/2 (J + 1)	1/2 (J + 1)
c	J, O ⁻	J + 1, E ⁺	1	T 5,1	+ 1	1/2 (J + 1)	1/2 (J + 3)

III — ABSORPTION

1) FORME DE LA RAIE D'ABSORPTION

L'absorption quantifiée de la molécule s'effectue sur une certaine bande de fréquence et est maximum à la fréquence de résonance. Cette bande d'absorption est due à divers phénomènes physiques qui sont en particulier l'élargissement naturel, l'effet Doppler et celui du aux chocs ; ce dernier est nettement prépondérant en haute pression. Les phénomènes de saturation ainsi que ceux liés à la détection des raies d'absorption sont négligés dans notre étude.

1 - 1) - Largeur naturelle

Cette largeur est d'origine purement quantique. Soit la transition d'un état $|k\rangle$ à un autre état supérieur $|j\rangle$. Si nous considérons la molécule isolée, à cause de l'émission spontanée, la molécule ne peut demeurer dans l'état $|j\rangle$. D'après la 4^{ème} relation d'incertitude de Heisenberg, le niveau possède une certaine largeur ; on en déduit pour la transition une certaine largeur naturelle $\Delta\nu_N$ négligeable pour les cas qui nous intéressent.

1 - 2) Contribution de l'effet Doppler

En théorie cinétique des gaz, lorsqu'on suppose le gaz en équilibre, la répartition des molécules dont la projection de la vitesse suivant la direction du rayonnement électromagnétique x , est comprise entre v_x et $v_x + dv_x$, se fait suivant la loi :

$$dn_x = A e^{-\frac{m v_x^2}{2 kT}} dv_x$$

Si une molécule possède la vitesse v_x et se déplace suivant une direction parallèle au rayonnement, celui-ci possède une fréquence apparente $\nu' = \nu \left(1 - \frac{v_x}{c} \right)$.

Il y a résonance lorsque cette fréquence est égale à ν_0 . L'absorption de chaque molécule dépend donc de sa vitesse par rapport à la source de rayonnement. Pour un ensemble de même vitesse v_x , l'absorption se fait sur la fréquence $\nu' = \nu_0 \left(1 \pm \frac{v_x}{c} \right)$ et est proportionnelle au nombre de molécules de même vitesse v_x .

$$A e^{-\frac{m v_x^2}{2 kT}} d v_x = A' e^{-\frac{m (\nu' - \nu_0)^2 c^2}{2 kT \nu_0^2}} d \nu'$$

cette fonction Gaussienne est maximum en $\nu' = \nu_0$ et à mi-hauteur

$$\frac{\nu' - \nu_0}{\nu_0} = \frac{1}{c} \sqrt{\frac{2 kT \text{ Log } 2}{m}}$$

où m est la masse de la molécule $= \frac{M}{N_0}$ où N_0 est le nombre d'Avogadro et M la masse moléculaire. La largeur à mi-hauteur est ainsi

$$2 \Delta \nu_D = \frac{2 \nu_0}{c} \sqrt{2 k N_0 \text{ Log } 2} \sqrt{\frac{T}{M}}$$

à basse pression, cet effet est prédominant.

1 - 3) Contribution des chocs

Nous nous bornerons dans ce travail à utiliser les résultats de la théorie de VAN-VLECK et WEISSKOPF (11). Le coefficient d'absorption α qui caractérise une transition s'écrit :

$$\alpha(\nu) = \frac{8 \pi^3 N \nu}{3 h c} |\mu|^2 \Phi^2 \frac{ST e^{-E/kT} - STP e^{-EP/kT}}{Q} S$$

avec

$$S(\nu, \nu_0, \Delta\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{\nu}{\nu_0} \left[\frac{\Delta\nu}{(\nu - \nu_0)^2 + \Delta\nu^2} + \frac{\Delta\nu}{(\nu + \nu_0)^2 + \Delta\nu^2} \right]$$

où :

ν_0 est la fréquence de résonance de la transition

$\Delta\nu$ la demi largeur à mi hauteur

E l'énergie du niveau initial $|J, K_{-1}, K_{+1}\rangle$

EP l'énergie du niveau d'arrivée $|JP, K_{-1}P, K_{+1}P\rangle$

h la constante de PLANCK

k la constante de BOLTZMANN

c la vitesse de la lumière

T la température absolue

N le nombre de molécules absorbant le rayonnement électromagnétique

ST STP les poids statistiques de spin

Q la fonction de partition que nous expliciterons

μ la projection du moment dipolaire responsable de la transition

$\Phi^2 = \sum \phi_{Fg}^2$

Une approximation du modèle de VAN-VLECK et WEISSKOPF consiste à négliger $\frac{\Delta\nu}{(\nu + \nu_0)^2 + \Delta\nu^2}$ c'est-à-dire le terme non résonnant; nous sommes ainsi

conduit à la forme de Lorentz $\frac{\Delta\nu^2}{(\nu - \nu_0)^2 + \Delta\nu^2}$. Ceci n'est naturellement valable que

lorsque $\Delta\nu \ll \nu_0$. Dans le cas de la molécule d'eau si l'étude se situe à des fréquences inférieures à 10 GHz et à des pressions supérieures à une atmosphère, le modèle de VAN-VLECK et WEISSKOPF ne peut plus être approché et la figure d'absorption devient très asymétrique.

Lorsque le modèle de Lorentz peut être utilisé, le coefficient d'absorption maximum varie comme l'inverse de la largeur de raie, il est donc inversement proportionnel à la pression. La diminution du nombre de molécules absorbant, compense ce premier effet. Globalement, le coefficient d'absorption maximum reste donc constant. Toutefois écrire que $\Delta\nu$ est proportionnel à la pression correspond à une nouvelle approximation.

La contribution de l'effet Doppler est indépendante de la pression. A forte pression la contribution des phénomènes de chocs est donc prépondérante.

Pour les molécules telles que H_2O , SO_2 et O_3 , $\Delta\nu_D$ a une valeur maximum à 1 000 GHz de 1,5 MHz. La forme Lorentzienne est applicable pour toute pression égale ou supérieure à $\frac{1}{100}$ d'atmosphère, puisque les largeurs dues aux chocs sont, pour ces mêmes molécules, de quelques GHz à la pression d'une atmosphère.

Nous nous sommes systématiquement placés dans ce cas où $\Delta\nu_D$ est très inférieure à $\Delta\nu_L$

2) ETUDE DE LA FONCTION DE PARTITION

La loi de répartition de Maxwell — Boltzmann répartit les molécules entre les différents états d'énergie telles que la fonction de partition soit :

$$Q = \sum G e^{-E_n / kT}$$

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'énergie et le poids statistique s'écrivent :

$$E_n = E_{tr} + E_{vib} + E_{rot}$$

$$G = g_{tr} g_v g_{rot}$$

ce qui permet d'écrire Q sous la forme $Q_R Q_V$

2 - 1) Etude de la fonction de partition de rotation

a) expression classique

Dans le problème du rotateur rigide, sont associés aux angles

θ, φ, χ les moments conjugués P_θ, P_φ et P_χ

En exprimant P_x, P_y et P_z en fonction de P_θ, P_φ et P_χ grâce aux relations (12)

$$P_x = \sin \chi P_\varphi + \frac{\cos \chi}{\sin \theta} (P_\theta - \cos \theta P_\chi)$$

$$P_y = \cos \chi P_\theta + \frac{\sin \chi}{\sin \theta} (P_\varphi - \cos \theta P_\chi)$$

$$P_z = P_\chi$$

E_{rot} s'écrit :

$$\begin{aligned} E_{\text{rot}} &= \left[\frac{\sin^2 \chi}{2 I_x} + \frac{\cos^2 \chi}{2 I_y} \right] P_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left[\frac{\cos^2 \chi}{2 I_x} + \frac{\sin^2 \chi}{2 I_y} \right] (P_\varphi - \cos \theta P_\chi)^2 \\ &+ \left[\frac{1}{2 I_y} - \frac{1}{2 I_x} \right] \frac{2 \sin \chi P_\theta \cos \chi}{\sin \theta} (P_\varphi - \cos \theta P_\chi) + \frac{P_\chi^2}{2 I_z} \\ &= \frac{1}{2} \left[\frac{\sin^2 \chi}{I_x} + \frac{\cos^2 \chi}{I_y} \right] \left[P_\theta + \left(\frac{1}{I_y} - \frac{1}{I_x} \right) \frac{\sin \chi \cos \chi}{\sin \theta \left[\frac{\sin^2 \chi}{I_x} + \frac{\cos^2 \chi}{I_y} \right]} (P_\varphi - \cos \theta P_\chi) \right]^2 \\ &- \left\{ + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{I_y} - \frac{1}{I_x} \right)^2 \frac{\sin^2 \chi \cos^2 \chi}{\sin^2 \theta \left[\frac{\sin^2 \chi}{I_x} + \frac{\cos^2 \chi}{I_y} \right]} - \frac{1}{\sin^2 \theta} \left[\frac{\sin^2 \chi}{2 I_y} + \frac{\cos^2 \chi}{2 I_x} \right] (P_\varphi - \cos \theta P_\chi)^2 \right\} \\ &+ \frac{P_\chi^2}{2 I_z} \end{aligned}$$

! Et prend la forme

$$E_{\text{rot}} = \left[\frac{\sin^2 \chi}{2 I_x} + \frac{\cos^2 \chi}{2 I_y} \right] \left[P_\theta + \left(\frac{1}{I_y} - \frac{1}{I_x} \right) \frac{\sin \chi \cos \chi}{\sin \theta \left[\frac{\sin^2 \chi}{I_x} + \frac{\cos^2 \chi}{I_y} \right]} (P_\varphi - \cos \theta P_\chi) \right]^2$$

$$+ \frac{1}{2 \sin^2 \theta} \frac{1}{I_x I_y} \frac{(P_\varphi - \cos \theta P_\chi)^2}{\left(\frac{\sin^2 \chi}{I_x} + \frac{\cos^2 \chi}{I_y} \right)} + \frac{P_\chi^2}{2 I_z}$$

La fonction de partition de rotation de ce rotateur rigide est alors

$$Q = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{1}{h^3} e^{-E_{\text{rot}}/kT} dP_\theta dP_\varphi dP_\chi d\theta d\psi d\chi$$

$$Q = \pi^{1/2} \left[\frac{8 \pi^2 I_x}{h^2} kT \right]^{1/2} \left[\frac{8 \pi^2 I_y}{h^2} kT \right]^{1/2} \left[\frac{8 \pi^2 I_z}{h^2} kT \right]^{1/2}$$

en introduisant les constantes A, B, C en A I 1

$$Q = \left[\frac{\pi [kT]^3}{ABC h^3} \right]^{1/2}$$

b) expression approchée dans le cas de la toupie asymétrique

En mécanique quantique, la fonction de partition est :

$$Q = \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{K_{-1}, K_1} (2J+1) e^{-E_{\text{rot}}/kT}$$

VINEY et KASSEL (13) ont donné une expression de ce terme dans le cas de la toupie symétrique allongée :

$$Q_R = \exp \left(\frac{h C}{4 kT} \right) \cdot \left[\frac{\pi [kT]^3}{A C^2 h^3} \right]^{1/2} \left[1 + \frac{h C}{12 kT} - \frac{h C^2}{12 kT A} + \dots \right]$$

Mais leur méthode ne peut être appliquée au cas du rotateur asymétrique.

GORDON (15) utilisant cette expression a montré que la fonction de partition relative à un tel rotateur pouvait être approchée avec comme constantes de rotation A, (BC)^{1/2}, (BC)^{1/2}

$$Q_R = \exp\left(\frac{h[BC]^{1/2}}{4kT}\right) \left[\frac{\pi(kT)^3}{ABC h^3}\right]^{1/2} \left[1 + \frac{1}{3} \frac{h[BC]^{1/2}}{4kT} - \frac{h}{3.4kT} \frac{BC}{A} + \dots\right]$$

$$Q_R = \left(\frac{\pi(kT)^3}{ABC h^3}\right)^{1/2} + \frac{4}{3} \frac{h[BC]^{1/2}}{4kT} \left[\frac{\pi(kT)^3}{ABC h^3}\right]^{1/2} + \dots$$

L'exemple de la molécule d'eau nous montre que dans le cas des toupies asymétriques à faible moment d'inertie l'approximation classique est justifiée.

$$\frac{h[BC]^{1/2}}{4kT} \simeq 1,4 \cdot 10^{-2}$$

$$\frac{[BC]^{1/2}}{3A} \frac{h[BC]^{1/2}}{4kT} \simeq 10^{-3}$$

Cet exemple correspond au cas extrême. L'erreur relative décroît proportionnellement à [BC]^{1/2}, l'approximation classique reste largement suffisante pour notre étude.

2 - 2) Etude de la fonction de partition de vibration

Si $\nu_1 \dots \nu_i$ sont les fréquences de vibration de la molécule, les niveaux d'énergie correspondant sont donnés par :

$$\epsilon_i = \left(v + \frac{1}{2}\right) h \nu_i$$

Dans le cas d'une toupie asymétrique ces niveaux ne sont pas dégénérés, la fonction de vibration s'écrit :

$$\sum_i \sum_n e^{-\frac{h \nu_i}{kT} \left(v_n + \frac{1}{2}\right)} = \prod_{i=1}^{3n-6} \frac{e^{-\frac{1}{2} \frac{h \nu_i}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h \nu_i}{kT}}}$$

Dans l'état de vibration considéré x nous avons donc un nombre de molécules proportionnel à :

$$e^{-\sum_i \frac{h \nu_i}{kT}}$$

le second facteur est toujours voisin de 1.

Le développement de la fonction de partition permet d'écrire le coefficient d'absorption, si l'on néglige le terme non résonnant, sous la forme :

$$\alpha = \frac{8 \pi^2}{3 hc} N \left[\frac{ABC h^3}{\pi [kT]^3} \right]^{1/2} |\mu|^2 \Phi^2 \left(ST e^{-E/kT} - STP e^{-EP/kT} \right) \cdot \frac{\nu^2}{\nu_0} \frac{\Delta\nu}{(\nu - \nu_0)^2 + \Delta\nu^2}$$

C'est cette forme simplifiée qui a été utilisée dans l'exploitation numérique.

B - APPLICATION

I - ETUDE NUMERIQUE

1 - Principe de calcul

2 - Programmes

II - EXPLOITATION

1 - H₂O

2 - O₃

3 - SO₂

I -- ETUDE NUMERIQUE

Les bases théoriques que nous avons rappelées ou établies dans le début de cette étude permettent de construire numériquement le modèle. Le but est d'automatiser au maximum le calcul des spectres et de tracer dans une bande de fréquence donnée, le spectre d'absorption d'une ou plusieurs molécules. La pression et la température étant prises comme paramètres, cette exploitation numérique nécessite trois séquences distinctes de calcul.

1) PRINCIPE

1 - 1) Calcul de fréquence

Une transition de rotation ou de vibration rotation s'effectue entre deux niveaux caractérisés chacun par $|J, K_{-1}, K_{+1}\rangle$.

Ces niveaux sont de type $E^+ E^- O^+ O^-$ qui sont repérés numériquement par un indice $G = 1, 2, 3$ ou 4 . Leur symétrie est déterminée par la séquence de calcul correspondant au tableau suivant :

	J pair $K_{-1} \quad K_{+1}$	J impair $K_{-1} \quad K_{+1}$	G
E^+	e e	e o	1
E^-	e o	e e	2
O^+	o e	o o	3
O^-	o o	o e	4

Nous construisons ensuite les matrices qui correspondent aux deux niveaux ; dont les éléments non nuls sont donnés en A I 1) .Les différentes valeurs propres de chacune de ces matrices correspondent à l'ensemble des niveaux qui pour un J donné ont même type de symétrie.

Les énergies sont des fonctions croissantes de K_{-1} . L'énergie du niveau $| J, K_{-1}, K_1 >$ est alors la somme d'une fonction de J et de la valeur propre T .

Si le niveau est de symétrie :

$$E^+ \longrightarrow T = \frac{K_{-1}}{2} + 1$$

$$E^- \longrightarrow T = \frac{K_{-1}}{2}$$

$$0^\pm \longrightarrow T = (K_{-1} + 1) / 2$$

La diagonalisation de la matrice est effectuée par la méthode de JACOBI (15) applicable aux matrices hermitiques. En outre, cette méthode de calcul nous permet de connaître la matrice de changement de base. Ces deux matrices sont respectivement appelées H et HP pour les deux niveaux initial et final .

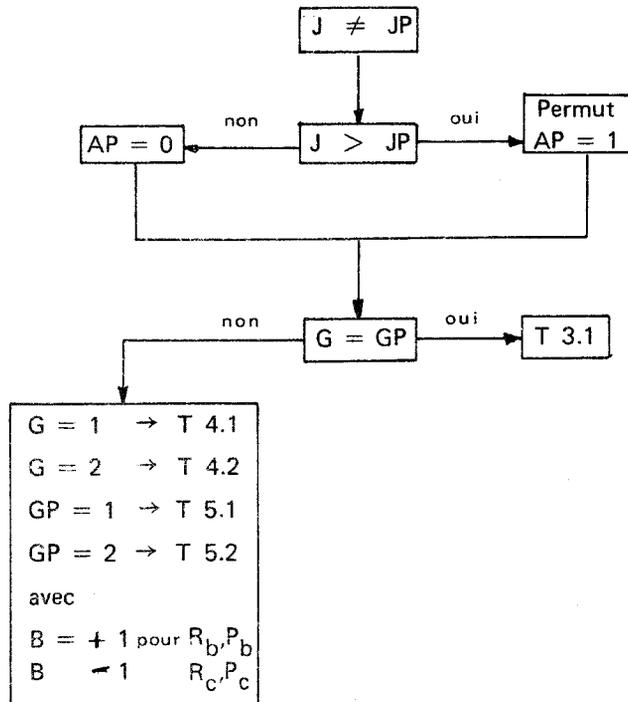
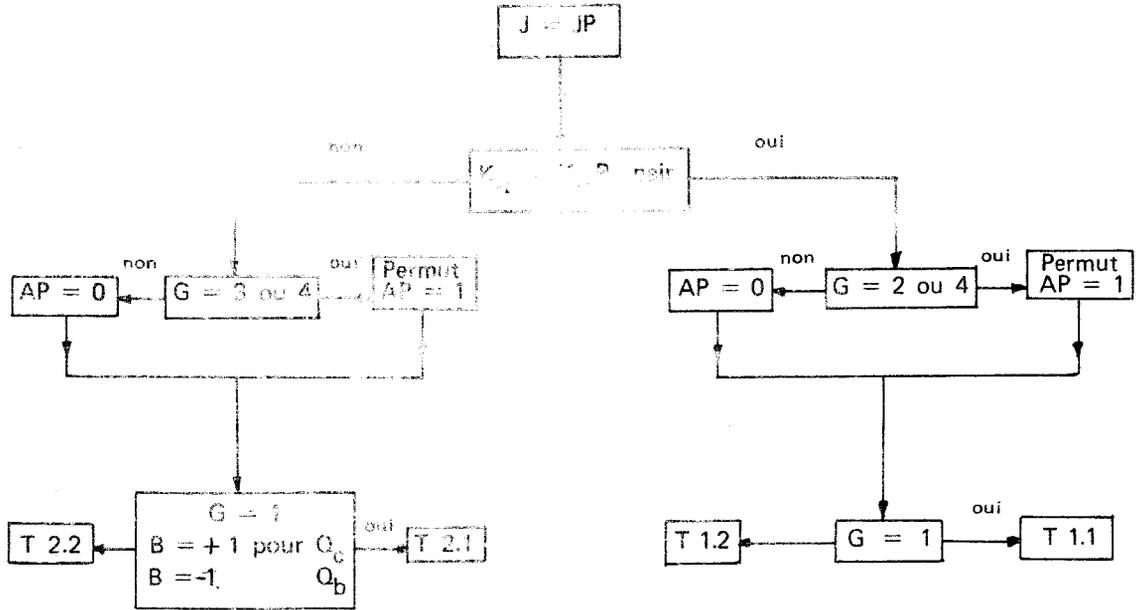
1 - 2) Calcul des cosinus directeurs

.....

La matrice énergie considérée est exprimée dans la base de Wang. Dans cette même base, la forme de la matrice des cosinus directeurs a été étudiée en A II) . Toute transition peut être ramenée à l'un des cas étudiés par une procédure de permutation des différents paramètres caractérisant ses niveaux. Lorsque cette permutation a été effectuée, nous posons $AP = 1$ sinon $AP = 0$.

La mise en forme numérique des différents tableaux T conduit tout d'abord à deux séquences principales de calcul. Dans chacune d'elle différents tests permettent d'affecter un tableau unique qui est l'expression des cosinus directeurs exprimés dans la base de Wang. L'ensemble de ces éléments correspondant naturellement à toutes les transitions de même type que la transition considérée.

Si nous repérons par J, K_{-1}, K_{+1}, G et T , le niveau de départ et par $JP, K_{-1}P, K_{+1}P, GP$ et TP le niveau d'arrivée, nous pouvons schématiser les séquences de calcul à l'aide des organigrammes suivants :



Dans le programme de calcul, ce tableau $T_{I,J}$ est appelé V .

Les cosinus directeurs dans la base qui diagonalise la matrice sont alors obtenus puisque nous connaissons les matrices de changement de base des deux niveaux. En particulier l'élément $\Phi_{Eg}^A (T, TP)$ correspondant à la transition considérée sera exprimé par :

$$\sum_K H_P [K, TP] \left[\sum_I H [I, T] V [I, K] \right] \text{ si } AP = 0$$

$$\sum_K H [K, TP] \left[\sum_I H_P [I, T] V [I, K] \right] \text{ si } AP = 1$$

L'absorption maximale de la transition est donc proportionnelle à

$$\frac{2J + 1}{4J (J + 1)} \left(\frac{\Phi_{Eg}^A (T, TP)}{F} \right)^2 \text{ si } J = JP$$

$$\frac{\left(\frac{\Phi_{Eg}^A (T, TP)}{Fg} \right)^2}{4 (J + 1)} \text{ si } JP = J + 1$$

1 - 3) Calcul de l'absorption

L'absorption totale du rayonnement électromagnétique par la ou les molécules est égale à la somme de toutes les absorptions des transitions. A la fréquence F_X l'absorption sera ainsi :

$$\sum_I IM [I] \frac{F_X^2}{FC [I]} \frac{DU [I]}{(F_X - FC [I])^2 + DU [I]^2}$$

où $IM [I]$ est un coefficient proportionnel à l'absorption maximum de la transition de fréquence $FC [I]$

$DU [I]$ est la demi largeur de la raie aux pression et température considérées.

Lorsque le domaine d'étude est étendu, les différentes contributions peuvent être limitées aux transitions les plus proches de la fréquence étudiée. Notre sommation s'effectue donc autour de F_X par boucle sur les différentes transitions appartenant à la bande $F_X - DF$, $F_X + DF$. DF est alors l'intervalle de fréquence dans lequel la contribution des transitions à l'absorption est non négligeable. Cette séquence de calcul est mise sous forme de procédure : CURVES .

2) PROGRAMMES DE CALCUL

2 - 1) Listing 1 (voir Annexe)

Ce programme permet le calcul de l'absorption d'un rayonnement électromagnétique par une ou plusieurs molécules. Cette étude nécessite la connaissance des transitions dont la fréquence de résonance appartient à la bande de fréquence étudiée.

Nous calculons successivement pour chaque molécule les fréquence et coefficient proportionnel à l'absorption maximum des différentes transitions. Ceci nous permet de tracer l'absorption du système en fonction de la fréquence dans des conditions expérimentales de pression et de température données. La sommation s'opère après l'interclassement des fréquences de transition des diverses molécules.

ENTREES DES DONNEES

UN = 1 ou 0	absorption exprimée en cm^{-1} DB / KM
TKELVIN	Température en degré Kelvin
PCGS	Nombre de molécules gramme par cm^3
NMT	Nombre de molécules différentes absorbantes
NT [1 : NMT]	successivement le nombre de transitions de chaque molécule

Puis pour chaque molécule dans l'ordre établi par le tableau NT

AP = 0 ou = 1	paramètres exprimés sous la forme A,B,C $\frac{A+C}{2}$ $\frac{A-C}{2}$ κ
MU	La projection du moment dipolaire sur l'axe a, b, c si les transitions sont de type a, b ou c .
CR	Concentration relative
Sigma	0,5 1 ou 2 (voir Remarque.)
Spin = 0 = 1	pour les molécules du type O_3 , SO_2 , HDO H ₂ O

Masse	masse de la molécule
DU	$\frac{1}{2}$ largeur de raie exprimée en MHz
$\left\{ \begin{array}{l} A, B, C \\ \text{ou } \frac{A+C}{2}, \frac{A-C}{2}, \kappa \end{array} \right.$	constantes de rotation exprimées en MHz
$\Delta J, \Delta_{JK}, \Delta_K, \delta_J, \delta_K$	constantes de distorsion centrifuge du 1 ^o ordre exprimées en MHz
H_J, H_{JK}, H_{KJ}, H_K h_J, h_{JK}, h_K	constantes de distorsion centrifuge du 2 ^o ordre exprimées en MHz
les	
$J, K_{-1}, K_{+1}, JP, K_{-1}P, K_{+1}P$	caractérisant les différentes transitions
FI	Fréquence initiale du spectre étudié
FS	Fréquence finale du spectre étudié
DF	Intervalle de fréquence dans lequel se limitera la sommation
Q	Nombre de courbes nécessaires pour décrire le spectre
IK	Nombre de points qui décrivent le spectre d'une seule courbe.

2 - 2) Listing 2 et 3 (voir Annexe)

Le programme 2 permet le calcul systématique des fréquence et coefficient proportionnel à l'absorption maximum de toutes les transitions relatives à une bande de fréquence donnée. Il est ainsi possible d'imprimer et de stocker sur bande magnétique les informations de toutes les transitions dues à un moment dipolaire μ_a, μ_b ou μ_c .

Leur rappel pour tracer la courbe correspond à une courte séquence de calcul Listing 3. Le stockage sur bande magnétique permet l'exploitation des mêmes informations pour diverses conditions expérimentales.

ENTREES DES DONNEES DU LISTING 2

Spin = 0 ou 1	pour les molécules SO ₂ , O ₃ , HD0 pour H ₂ O
TKELVIN	température
FI	Fréquence initiale de la gamme d'étude
FS	Fréquence finale de la gamme d'étude
W ZERO	Fréquence en cm ⁻¹ du niveau 000 de l'état vibrationnel étudié
AP = 0 ou 1	Si les paramètres sont mis sous la forme A,B,C Si les paramètres sont mis sous la forme $\frac{A+C}{2}$, $\frac{A-C}{2}$, κ
ZI [1 : 15]	Les 15 constantes de la molécule correspondant au niveau de départ, exprimées en MHz.
ZF [1 : 15]	Les 15 constantes correspondant au niveau final toujours exprimées en MHz
JMAX	Valeur du J maximum de calcul des transitions
type 1	Si les transitions sont de type a
2	Si les transitions sont de type b
3	Si les transitions sont de type c
0	Si tous les niveaux sont permis
Elim 1	Si les niveaux ee oo sont seuls permis
2	Si les niveaux oe eo sont seuls permis

ENTREES DES DONNEES DU LISTING 3

NT 1 et NT 2	nombre de transitions calculées par le programme 2 et envoyées sur bande magnétique
IK	Nombre de points qui décriront le spectre
FI	Fréquence initiale
FS	Fréquence finale
DF	Bande de fréquence à l'intérieur de laquelle se limitera la sommation
DU	demi-largeur de raie.

REMARQUE

La séquence de calcul relative au poids statistique ainsi que le paramètre sigma introduits ont été étudiés dans les cas particuliers où la molécule possède au plus 1 couple de noyaux identiques de spin 0 ou $\frac{1}{2}$. Leurs valeurs sont données dans le tableau suivant :

	Spin	Sigma
1 couple de Bosons	0	2
1 couple de fermions	1	0,5
aucune symétrie C_{2v}	0	1

Sigma est un paramètre relatif à la fonction de partition.

Ces programmes ont été écrits en langage Algol M40. Les calculs et tracés de courbes ont été effectués au centre de calcul numérique de l'Université de Lille I, sur un calculateur HONEYWELL - BULL GAMMA M 40.

II — EXPLOITATION DU MODELE

I - L'EAU

Le modèle est tout d'abord appliqué à la molécule d'eau dont différentes études infrarouge et micro-ondes (16) nous permettent de connaître les paramètres. A ce niveau, un seul problème demeure, celui des largeurs de raie.

1 - 1) Largeur de raie

La largeur de raie introduite par VAN VLECK et WEISSKOPF est définie à partir du temps de relaxation $\Delta\nu = \frac{1}{2\pi\tau}$. Pour le cas de l'absorption de l'eau en milieu atmosphérique, nous nous sommes appuyés sur les travaux de BENEDICT (17), eux-mêmes basés sur la théorie d'ANDERSON (18).

La largeur de raie est ainsi une fonction de la pression P et de la température T :

$$\Delta\nu_{ij} = (\Delta\nu_{ij})_0 \left(\frac{P}{P_0}\right)^{n_{ij}} \left(\frac{T}{T_0}\right)$$

où $(\Delta\nu_{ij})_0$ est la demi largeur de la transition $i \rightarrow j$ à la pression P_0 et à la température T_0 . $(\Delta\nu_{ij})_0$ et l'exposant n_{ij} sont spécifiques de la transition considérée.

Dans le cas des mélanges de gaz, la largeur de raie est également fonction de la composition :

$$\Delta\nu_{ij} = \sum_m e_m (\Delta\nu_{ij})_m \text{ avec } \sum e_m = 1 \text{ et}$$

où $(\Delta\nu_{ij})_m$ correspond à la largeur de la transition de l'eau en présence du gaz m, à une pression totale P. Ces différentes largeurs nous sont données par BENEDICT.

1 - 2) Spectres de 10 à 1000 GHz

Les différents spectres d'absorption en fonction de la fréquence sont tracés en échelle logarithmique et exprimés en DB / km à la température de 300°K, la masse d'eau absorbante étant de 7,5 g/ m³ à une pression de une atmosphère.

Pour le calcul de la largeur de raie nous prendrons comme conditions météorologiques moyennes 78 % de N₂ , 21 % de O₂ et 1 % de H₂O.

Les spectres I et II sont relatifs à la molécule de H₂O¹⁶ , les pressions totales respectives étant de 1 atmosphère et $\frac{1}{100}$ d'atmosphère. Dans chaque cas, nous comparons le spectre tracé avec une largeur de raie fonction de la transition à celui où cette largeur est constante. Cette largeur constante est obtenue en prenant la moyenne des largeurs de toutes les transitions du spectre représenté.

La variation d'absorption due à l'approximation de la largeur constante se situe à la fois dans le maximum d'absorption et dans les pieds de la raie. Elle est aussi plus particulièrement apparente en haute fréquence.

Notons que pour la construction de ces spectres, nous n'avons considéré que la contribution des transitions les plus proches de la gamme d'étude. Nous avons ainsi tenu compte des principales transitions de H₂O¹⁶ jusque 1200 GHz.

Le spectre III correspond à l'étude de H₂O¹⁶ à une pression totale de $\frac{1}{10}$ d'atmosphère. Nous n'étudierons pas le spectre à $\frac{1}{1000}$ d'atmosphère car à cette pression la largeur Doppler est comparable à la largeur due aux chocs.

On remarque qu'à faible pression, des raies peu intenses apparaissent, aussi est-il nécessaire d'envisager la contribution des transitions relatives aux substitutions isotopiques les plus abondantes et celles relatives aux états vibrationnels les plus peuplés.

Aucune étude de largeur de raie des molécules de H_2O^{17} , H_2O^{18} , HDO^{16} , ni de l'état vibrationnel ν_2 n'a été faite. Aussi adopterons-nous comme largeur de raie la moyenne calculée précédemment.

Le spectre IV montre que même à la pression atmosphérique, quelques absorptions des substitutions isotopiques et de l'état vibrationnel ν_2 perturbent le spectre.

Les spectres V, traces pour une pression de $\frac{1}{100}$ d'atmosphère, correspondent à l'ensemble des spectres de H_2O^{16} , H_2O^{17} , H_2O^{18} , HDO^{16} et à celui de l'état vibrationnel excité ν_2 de H_2O^{16} . La comparaison avec le spectre III met en évidence le fait que la contribution de ces molécules est effective et que de nombreuses fenêtres de H_2O^{16} sont occupées par des transitions d'intensité non négligeable.

Ces différents spectres ont été construits en utilisant les paramètres portés au tableau suivant. La validité de ces paramètres varie fortement suivant les molécules (16).

	H_2O^{16}	H_2O^{17}	H_2O^{18}
A	835839.8	830228.88	825291.67
B	435363.9	435357.01	435373.38
C	278141	277482.84	276923.56
Δ_J	37.718	37.978	37.596
Δ_{JK}	172.679	177.562	172.055
Δ_K	969.686	965.258	943.244
δ_J	15.306	15.493	15.501
δ_K	40.959	42.339	40.076
H_J	0.017	0.017	0.015
H_{JK}	0.07	0.07	0.07
H_{KJ}	0.395	0.395	0.374
H_K	3.355	3.476	3.218
h_J	0.008	0.008	0.008
h_{JK}	0	0	0
h_K	0.878	0.878	0.790

	Etat ν_2 de H_2O^{16}	HD^{16}
A	933700.	70 19 41.11
B	440238.	27 29 15.48
C	273846	19 20 58.62
Δ_J	37.718	10.865
Δ_{JK}	172.655	34.124
Δ_K	1696.437	377.321
δ_J	15.307	3.635
δ_K	56.663	63.026
H_J	0.017	0.001
H_{JK}	0.07	0.071
H_{KJ}	0.395	0.261
H_K	3.355	1.431
h_J	0.008	0.
h_{JK}	0.	0.027
h_K	0.878	0.561

Les niveaux d'énergie ont été calculés à partir du hamiltonien réduit de Watson limité à l'ordre 2. Des études micro ondes ont montré que cette approximation était insuffisante et que le spectre de ces molécules ne pouvait être interprété qu'en développant les termes d'ordre supérieur à P_g^6 . Toutefois, ces corrections portent sur des transitions de J élevé, c'est-à-dire d'intensité faible, donc perturbant peu notre spectre.

Nous utilisons les concentrations naturelles de ces molécules qui sont de :

1		pour H_2O^{16}
0.37	10^{-3}	pour H_2O^{17}
0.204	10^{-2}	pour H_2O^{18}
0.15	10^{-3}	pour HD^{16}

L'état vibrationnel excité ν_2 de H_2O^{16} correspond à une vibration fondamentale de 1402 cm^{-1} . Le rapport des populations de ces niveaux particuliers, à celles des niveaux de l'état fondamental de H_2O^{16} est donc à la température ambiante de $0.423 \cdot 10^{-3}$.

Les moments dipolaires de H_2O^{16} , H_2O^{17} , H_2O^{18} et $H_2O^{16} \nu_2$ sont tous pris égaux à 1,88 debye. Les projections sur les axes a et b du moment dipolaire de HD^{16} valent respectivement 0.64 debye et 1.72 debye.

Les caractéristiques des différentes transitions utilisées sont données dans le tableau suivant, en appelant :

0^{16}	une transition de	H_2O^{16}
0^{17}	" "	H_2O^{17}
0^{18}	" "	H_2O^{18}
ν_2	" "	ν_2 de H_2O^{16}
μ_a	" "	HD^{16} de type a
μ_b	" "	HD^{16} de type b

	Niveaux			Fréquence en GHZ	Intensité Maximum = x . 10 ^y	
	Final	Initial			x	y
μ_a	2 2 0	2 2	1	10.2	1.0	- 04
ν_2	4 2 3	3 3	0	13.3	2	- 05
0^{17}	6 1 6	5 1	3	13.5	3	- 05
μ_b	3 2 1	4	4	20.4	1.5	- 04
0^{16}	6 1 6	6 1	3	22.2	2.302	- 01
μ_a	5 3 1	6	3	22.3	1.20	- 04
μ_a	8 4 4	6 4	5	24.9	2.2	- 05
μ_b	7 1 7	6 2	4	26.8	5.4	- 05
ν_2	5 3 2	4 4	1	42.8	5.5	- 04
μ_a	3 2 1	3 2	2	57.2	1.31	- 03
ν_2	9 3 6	10 2	9	56.9	2	- 05
μ_b	4 3 1	5 2	4	61.2	9.5	- 04
μ_a	9 4 5	9 4	6	61.7	8	- 05
μ_a	6 3 3	6 3	4	64.4	5.6	- 04
ν_2	4 1 4	3 2	1	67.1	6.95	- 03
μ_a	1 1 0	1 1	1	80.5	4.07	- 03
ν_2	4 4 0	5 3	3	81.1	6	- 05
μ_b	7 3 5	6 4	2	87.5	7.6	- 04
ν_2	2 2 0	3 1	3	120.6	8.27	- 03
μ_b	5 1 5	4 2	2	120.7	4.157	- 03
0^{16}	14 6 9	15 3	12	134.8	6	- 05
μ_a	10 4 6	10 4	7	134.9	1.1	- 04
μ_b	6 1 6	5 2	3	138.5	3.09	- 03
μ_a	4 2 2	4 2	3	143.7	5.89	- 03
μ_a	7 3 4	7 3	5	151.6	1.517	- 03
ν_2	5 5 1	6 4	2	154.8	5.3	- 04
ν_2	6 6 1	7 5	2	162.8	3.3	- 04
μ_b	9 6 4	10 5	5	166.6	1.3	- 04
ν_2	6 6 0	7 5	3	166.9	1.1	- 04
0^{16}	15 6 10	16 3	13	167.0	5	- 06
μ_b	9 6 3	10 5	6	175.5	1.5	- 04
ν_2	5 5 0	6 4	3	179.3	2.16	- 03
0^{16}	3 1 3	2 2	0	183.3	40.5930	
0^{17}	3 1 3	2 2	0	193.9	1.66	- 02
0^{18}	3 1 3	2 2	0	203.4	9.980	- 02

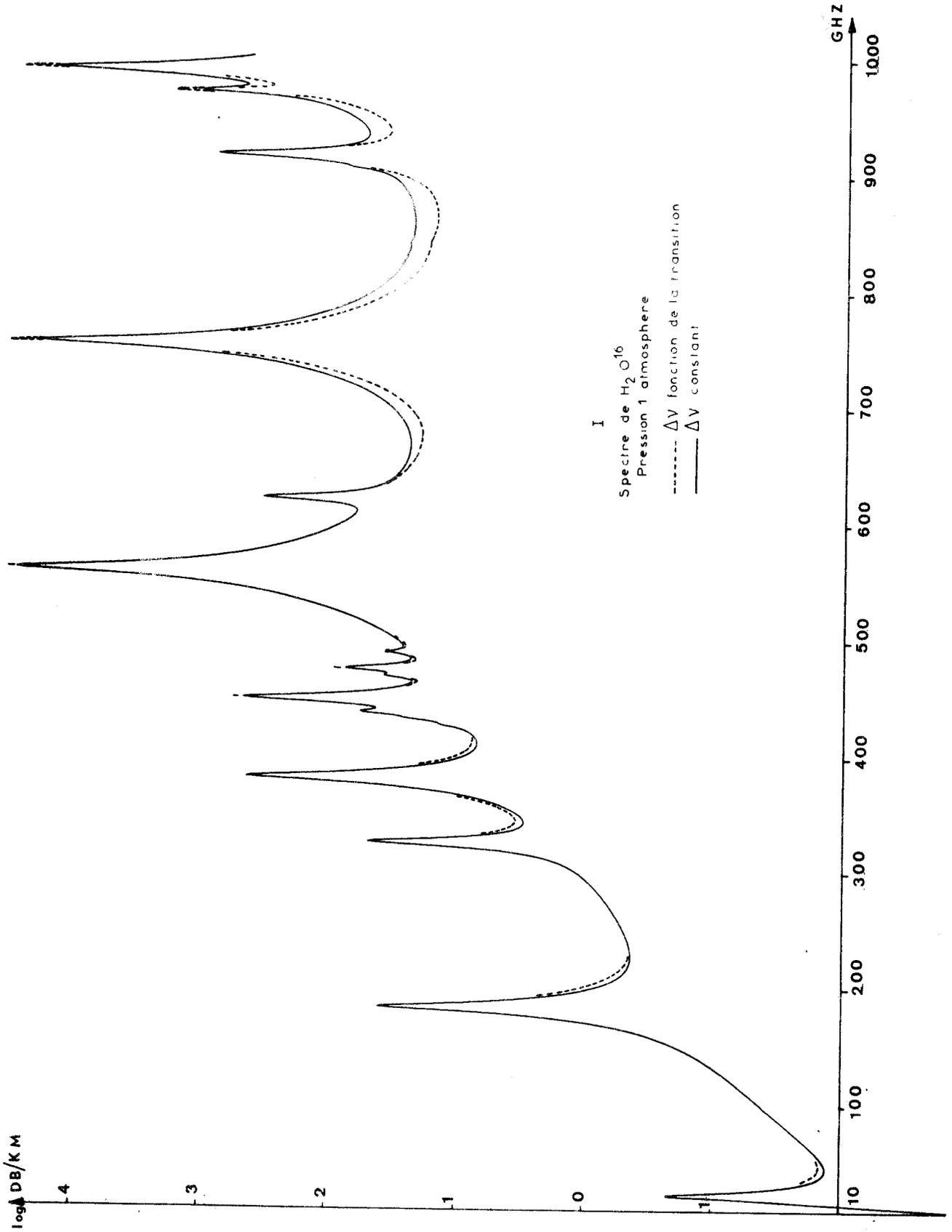
μ_b	7 2 5	8 1 8	207.3	1.33	- 03
μ_b	9 4 6	8 5 3	208.4	0.5	- 04
μ_b	3 1 2	2 2 1	225.8	2.377	- 02
μ_b	4 1 1	7 1 2	241.5	1.752	- 02
μ_b	7 0 4	6 4 3	241.5	5.891	- 03
0^{15}	14 4 10	15 3 13	254.6	1.5	- 04
μ_b	5 5	6 4 2	255.0	1.353	- 02
0^{16}	10 2 0	5 3 6	260.0	1.60	- 03
0^{15}	13 6 4	14 4 11	260.6	3.2	- 04
μ_b	7 5 3	8 4 1	273.0	1.62	- 03
μ_b	11 4 3	11 4	273.1	1.7	- 04
μ_b	2 2 0	5 1 4	285.0	1.698	- 02
μ_b	6 4 0	6 5 1	277.0	1.62	- 03
μ_b	7 5 2	8 4 5	285.0	2.01	- 03
0^{17}	10 2 5	9 3 8	295.3	3.8	- 04
μ_b	8 3 5	8 3 6	305.1	2.76	- 03
μ_b	5 2 3	5 2 4	310.5	1.447	- 02
ν_2	8 7 3	8 8 0	311.0	8	- 06
ν_2	9 7 2	8 8 1	311.1	2	- 05
μ_b	6 2 5	5 3 2	313.6	2.515	- 02
μ_b	5 4 2	6 3 3	317.4	9.77	- 03
0^{16}	10 2 9	9 3 8	321.0	1.3320	
0^{18}	5 1 5	4 2 2	322.3	8.98	- 02
0^{17}	5 1 5	4 2 2	323.7	1.69	- 02
0^{16}	5 1 5	4 2 2	325.1	47.5829	
μ_b	11 5 7	10 6 4	326.3	3.2	- 04
μ_b	3 3 1	4 2 2	335.4	1.827	- 02
ν_2	5 2 3	6 1 6	339.9	3.16	- 02
μ_b	11 5 6	10 8 5	349.3	3.68	- 04
0^{16}	4 1 4	3 2 1	360.1	433.8059	
μ_b	5 4 1	6 3 4	382.3	1.412	- 02
0^{17}	4 1 4	3 2 1	385.6	1.616	- 01
0^{16}	10 3 7	11 2 10	390.1	1.488	- 01
0^{16}	4 1 4	3 2 1	390.5	8.957	- 01

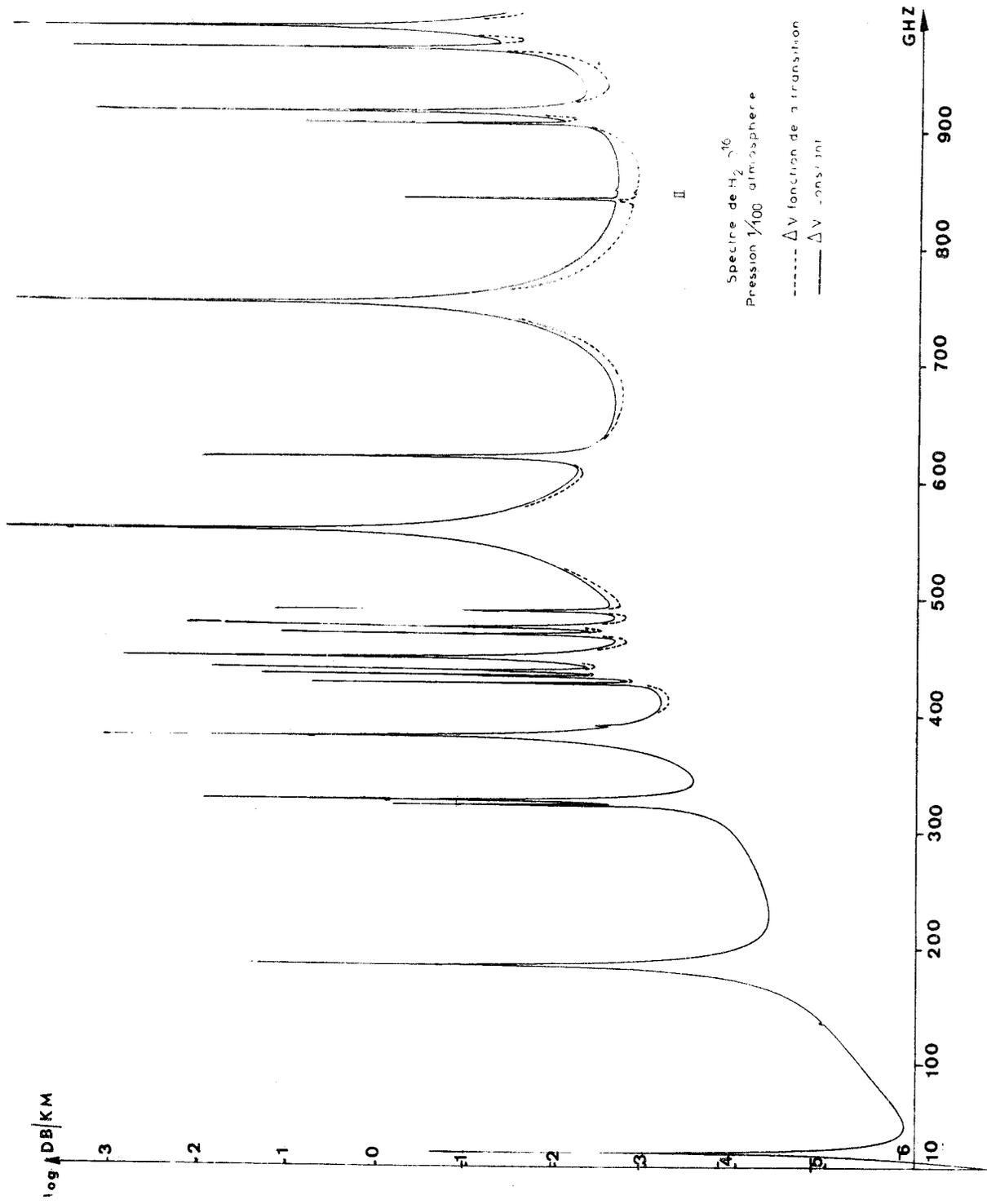
μ_b	12 8 5	13 7 6	410.1	1.2	- 05
μ_b	12 8 4	13 7 7	410.4	1.2	- 05
0^{16}	7 5 3	6 6 0	425.1	2.3107	
0^{17}	10 3 7	11 2 10	427.6	6	- 02
μ_b	13 2 2	14 2 12	428.5	3	- 05
0^{16}	7 5 2	6 6 1	431.2	7.3225	
0^{16}	6 4 3	5 5 0	436.1	24.9516	
μ_b	11 1 1	11 3 8	435.7	4.75	- 01
0^{16}	4 2 3	3 3 6	447.3	452.4342	
μ_b	13 6 5	12 7 7	452.5	5.7	- 05
μ_b	13 9 7	12 7 1	453.3	5	- 05
μ_b	7 1 1	6 1 1	454	1.77	- 01
0^{16}	10 3 7	11 2 10	458.8	4	- 05
ν_2	4 2 2	3 1 1	458.4	1.77	- 01
0^{16}	8 6 3	7 7 0	466.0	1.4203	
0^{15}	8 6 2	7 7 1	467.5	4.756	- 01
0^{16}	6 4 2	5 6 1	468.2	14.2014	
μ_a	12 4 8	12 4 9	468.7	1.82	- 04
0^{17}	4 2 3	3 3 0	469.5	1.848	- 01
0^{16}	5 3 3	4 4 0	474.0	57.1306	
0^{17}	7 5 3	6 6 0	475.7	0.1192	- 02
0^{17}	6 4 3	5 5 0	479.5	1.67	- 02
μ_b	3 3 0	4 2 3	479.9	3.607	- 02
μ_a	3 1 2	3 1 3	481.7	3.936	- 02
0^{17}	7 5 2	6 0 1	481.7	3.48	- 03
0^{16}	6 2 4	7 1 7	483.3	11.4554	
0^{18}	4 2 3	3 3 0	489.0	1.1041	
μ_b	2 0 2	1 1 1	490.6	4.452	- 01
0^{17}	6 2 4	7 1 7	503.3	4.34	- 03
0^{17}	5 3 3	4 4 0	507.8	2.44	- 02
μ_b	1 1 0	1 0 1	509.2	1.2185	
0^{17}	6 4 2	5 5 1	512.9	6.4	- 03
0^{18}	6 4 3	5 5 0	516.6	1.090	- 01
0^{18}	6 2 4	7 1 7	516.9	2.44	- 02
0^{17}	8 6 3	7 7 0	519.3	6.7	- 04
0^{17}	8 6 2	7 7 1	520.3	2.2	- 04

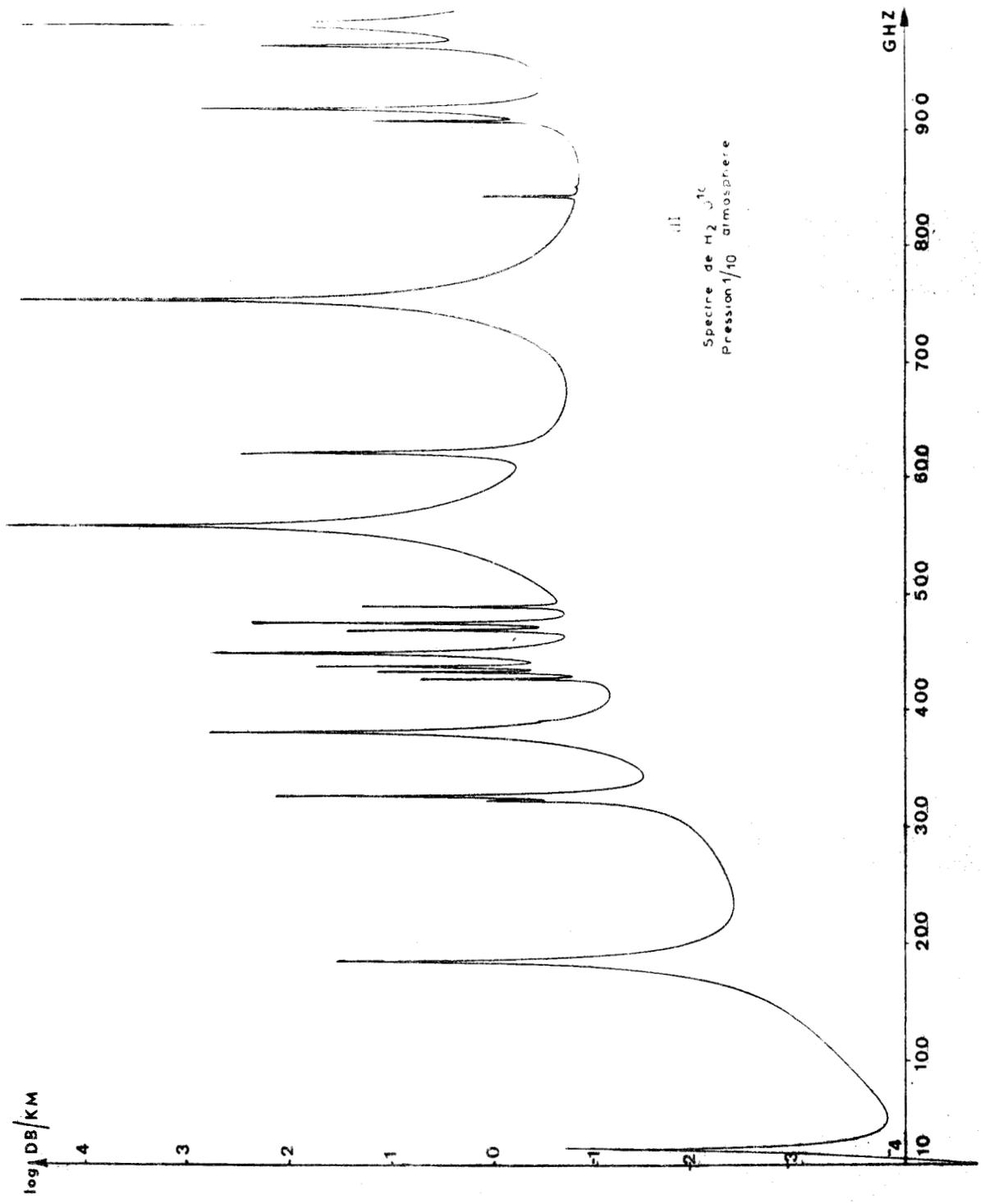
0^{18}	7 5 3	6 6 0	521.1	7.65	- 03
0^{16}	14 3 12	13 4 9	522.5	1.17	- 02
0^{18}	7 5 2	6 6 1	527.54	2.35	- 02
0^{18}	5 3 3	4 4 0	536.64	1.517	- 01
μ_b	8 0 6	7 4 3	539.4	2.319	- 02
μ_a	9 1 4	9 3 7	540.5	3.012	- 03
0^{16}	9 7 8	8 8 0	548.3	0.61	- 02
0^{16}	7 5 6	6 6 1	548.4	1.244	- 01
μ_b	10 2 6	10 8 5	556.9	2.66	- 04
0^{18}	1 1 0	1 0 1	557.1	58.0218	
ν_2	6 2 4	4 5 1	557.8	1.165	- 01
μ_b	10 7 2	10 5 7	558.1		
μ_b	6 2 4	6 1 7	562.1	2.57	- 04
0^{18}	6 4 2	5 5 1	564.5	4.14	- 02
0^{17}	1 1 0	1 0 1	567.9	0.8903	
ν_2	7 4 4	6 5 1	568.2	8.185	- 03
0^{16}	1 1 0	1 0 1	568.9	27 598.4296	
ν_2	8 5 4	7 6 1	567.1	4.27	- 03
μ_a	6 2 4	6 2 5	569.8	2.365	- 02
ν_2	9 2 3	8 3 5	563.0	3.34	- 03
ν_2	8 5 3	7 6 2	573.5	1.51	- 03
0^{18}	8 6 3	7 7 0	574.5	4.70	- 03
0^{16}	12 6 7	13 3 10	575.6	1.64	- 02
0^{18}	8 6 2	7 7 0	575.6	1.57	- 03
0^{16}	14 7 8	15 4 11	596.9	3.1	- 04
0^{17}	9 7 3	8 8 0	597.1	4	- 05
0^{17}	9 7 2	8 8 1	597.2	1.2	- 04
μ_b	2 1 1	2 0 2	599.9	2.1978	
ν_2	6 3 4	5 4 1	610.9	1.372	- 01
0^{16}	5 3 2	4 4 1	620.2	297.9289	
μ_b	7 2 6	6 3 3	622.3	7.448	- 02
0^{16}	10 8 3	9 9 0	633.3	3.89	- 02
0^{16}	10 8 2	9 9 1	633.3	1.29	- 02
ν_2	7 4 3	6 5 2	636.2	3.25	- 01
0^{17}	5 3 2	4 4 1	658.2	1.253	- 01
ν_2	1 1 0	1 0 1	658.3	17.3463	
0^{18}	9 7 3	8 8 0	666.9	2.9	- 04

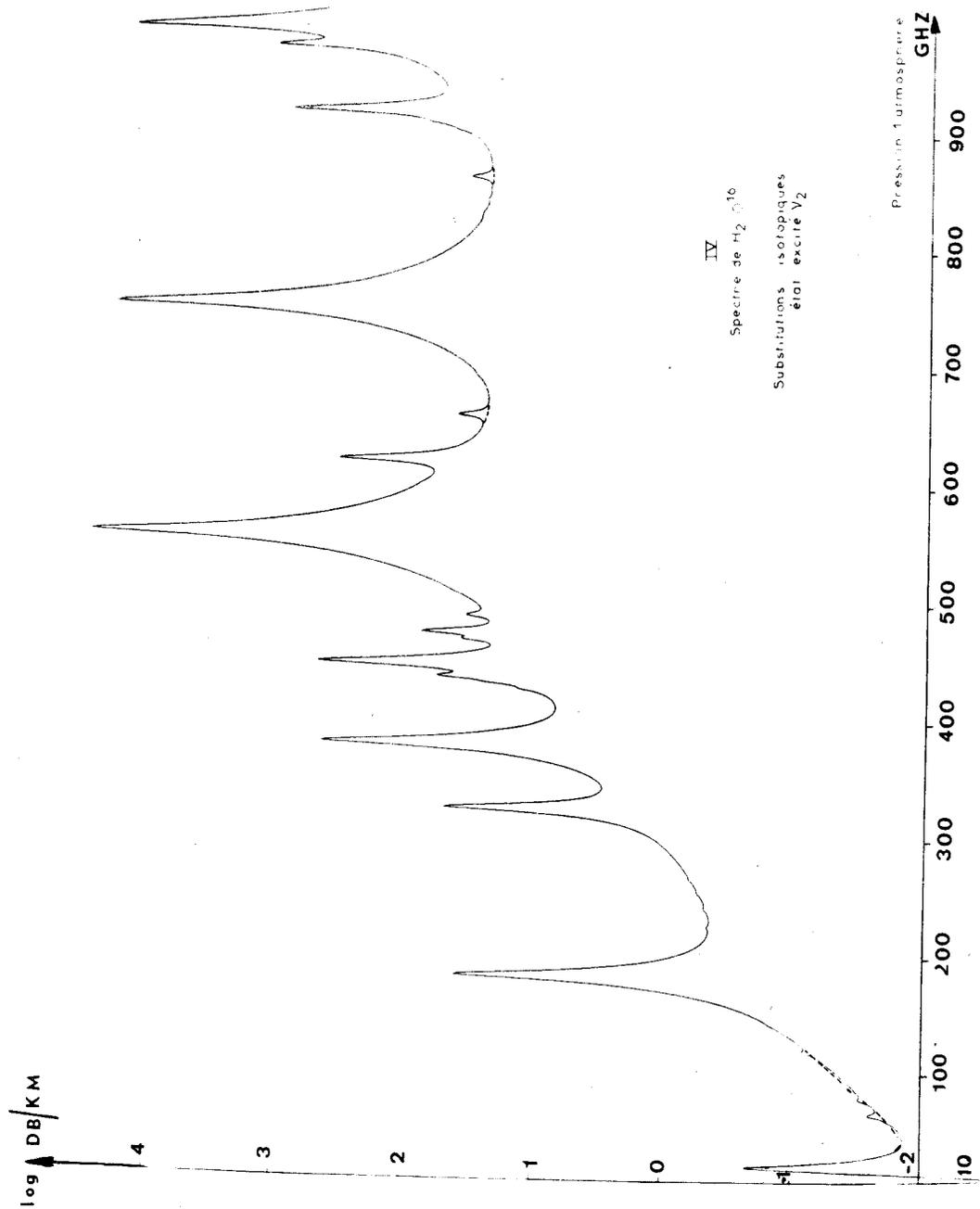
0^{18}	9 7 2	8 8 1	667.1	8.7	- 04
μ_b	8 6 3	9 5 4	669.0	2.977	- 03
μ_b	8 6 2	9 5 5	672.0	3.005	- 03
0^{17}	10 8 3	9 9 0	675.0	1	- 05
0^{17}	10 8 2	9 9 1	675.0	5	- 06
0^{16}	11 9 2	10 10 0	678.4	1.31	- 03
0^{16}	11 9 2	10 10 1	678.4	3.94	- 03
0^{18}	5 3 2	4 4 1	691.3	7.693	- 01
ν_1	8 0 1	3 7 1	695.5	3	- 05
ν_2	9 0 3	6 7 2	695.5	9.4	- 04
μ_B	10 4 7	9 5 4	698.6	7.025	- 03
μ_B	11 2 10	10 3 7	736.2	4.137	- 03
0^{18}	2 1 1	2 0 2	740.4	36.1535	
0^{17}	2 1 1	2 0 2	740.4	6.6540	
0^{16}	2 1 1	2 0 2	752.0	18283.0719	
μ_B	3 1 2	3 0 3	753.4	3.3309	
μ_a	13 4 9	13 4 10	761.0	1.53	- 04
ν_2	10 8 3	9 9 0	766.9	1	- 05
ν_2	10 8 2	9 9 1	767.0	5	- 06
μ_b	6 5 2	7 4 3	767.6	1.697	- 02
0^{18}	10 8 3	9 9 0	767.9	1.28	- 04
0^{18}	10 8 2	9 9 1	767.9	4	- 05
0^{16}	18 4 15	17 5 12	775.3	1	- 05
μ_b	6 5 1	7 4 4	776.2	1.735	- 02
μ_a	4 1 3	4 1 4	797.4	6.337	- 02
μ_b	4 1 3	3 2 2	827.2	6.1868	- 01
ν_2	8 0 8	7 1 6	830.5	1.0393	
μ_b	12 5 8	11 6 5	831.7	1.126	- 03
μ_b	10 4 6	9 5 5	836.8	1.011	- 02
μ_b	4 4 1	5 3 2	837.2	4.143	- 02
μ_b	8 2 7	7 3 4	838.8	8.031	- 02
0^{16}	10 5 6	11 2 9	841.9	9.467	- 01
μ_a	2 1 2	1 1 1	848.9	4.254	- 01
0^{16}	12 5 8	13 2 11	850.3	8.37	- 02
μ_b	8 3 5	7 4 4	853.1	6.039	- 02
0^{18}	9 2 8	8 3 5	857.6	2.58	- 02
μ_b	4 4 0	5 3 3	859.5	4.363	- 02

ν_2	2 1 1	2 5 2	860.1	11.0086	
μ_a	10 3 7	10 3 8	862.9	3.591	- 03
0^{17}	9 2 8	8 3 5	882.0	5.12	- 03
μ_b	12 5 7	11 6 6	884.9	1.273	- 03
μ_a	7 2 5	7 2 6	390.2	2.895	- 02
μ_a	1 1 0	0 0 0	893.6	3.613	- 01
μ_b	6 2 4	6 3 3	895.8	2.572	- 01
ν_2	2 0 2	2 1 1	899.2	4.7357	
ν_2	3 1 2	2 2 1	902.4	3.3308	
μ_b	11 8 4	12 7 5	903.4	1.09	- 04
μ_b	11 8 3	12 7 6	903.4	1.09	- 04
μ_b	10 2 9	9 3 6	904.8	1.79	- 02
0^{16}	9 2 8	8 3 5	906.1	15.1613	
ν_2	6 2 4	7 1 7	909.5	2.39	- 02
0^{16}	4 2 2	3 3 1	916.1	751.4098	
μ_a	2 0 2	1 0 1	919.3	7.047	- 01
ν_2	6 2 5	5 3 2	922.4	67.88	- 02
μ_b	9 2 8	8 3 5	938.3	4.824	- 02
0^{17}	4 2 2	3 3 1	944.9	2.979	- 01
ν_2	6 3 3	5 4 2	947.9	1.143	- 01
ν_2	8 2 7	7 3 4	952.2	1.083	- 01
μ_b	14 3 11	15 2 14	952.1	5	- 05
μ_b	9 3 7	8 4 4	958.0	4.849	- 02
μ_b	14 6 9	13 7 6	962.1	1.10	- 04
0^{16}	5 2 4	4 3 1	970.2	845.7344	
0^{18}	4 2 2	3 3 1	970.2	1.7437	
μ_b	9 2 7	10 1 10	974.9	4.328	- 03
μ_b	14 6 8	13 7 7	981.1	1.15	- 04
ν_2	10 7 4	9 8 1	982.2	2.2	- 04
ν_2	10 7 3	9 8 2	982.7	7	- 05
μ_b	4 1 3	4 0 4	984.1	4.439	
0^{17}	5 2 4	4 3 1	987.8	3.229	- 02
0^{16}	2 0 2	1 1 1	987.9	13 235.3713	
0^{17}	2 0 2	1 1 1	991.5	4.9385	
0^{18}	2 0 2	1 1 1	994.7	27.4417	
μ_b	3 0 3	2 1 2	995.4	3.4615	









- V -

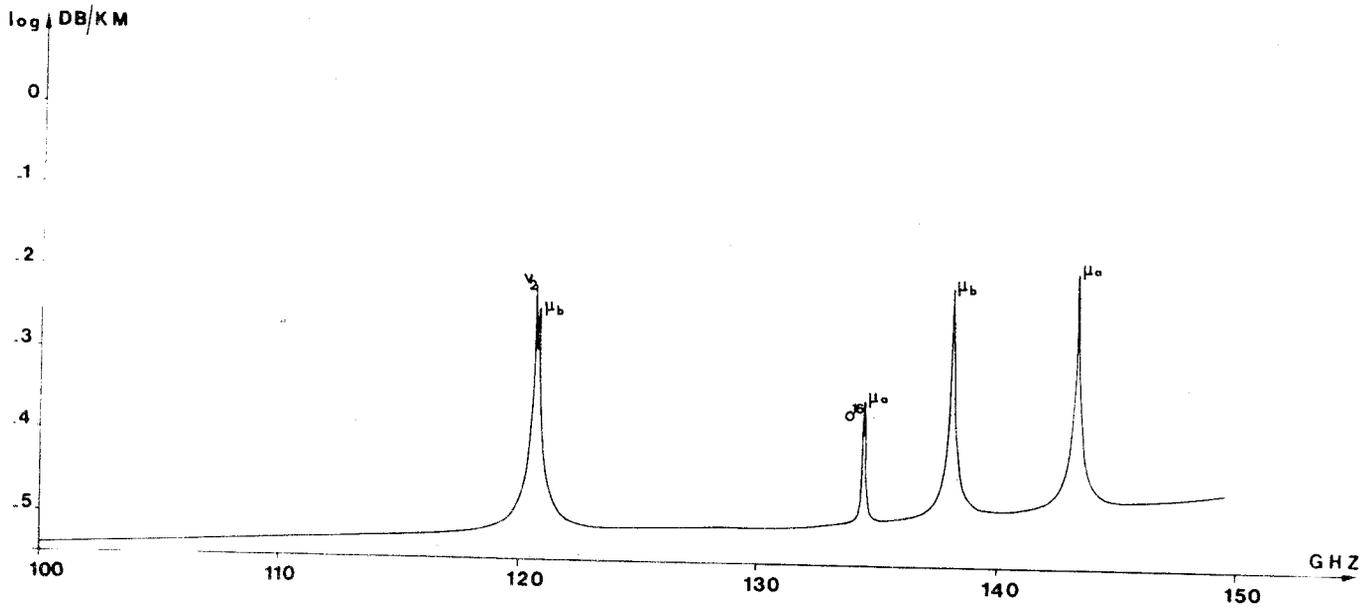
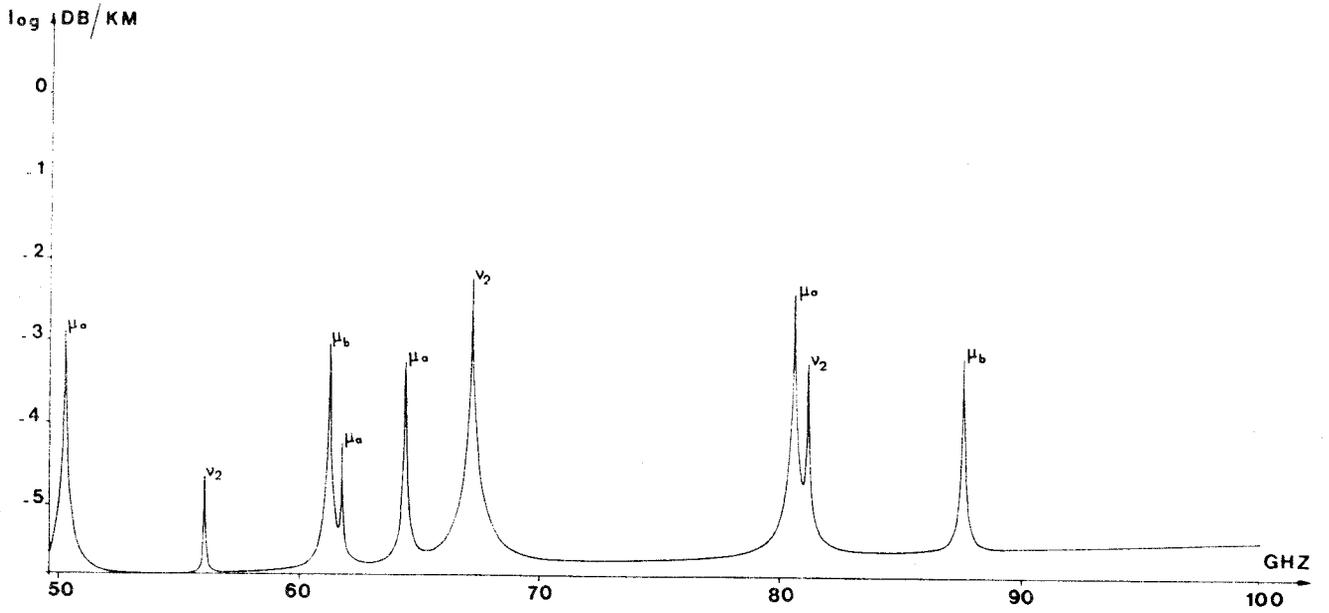
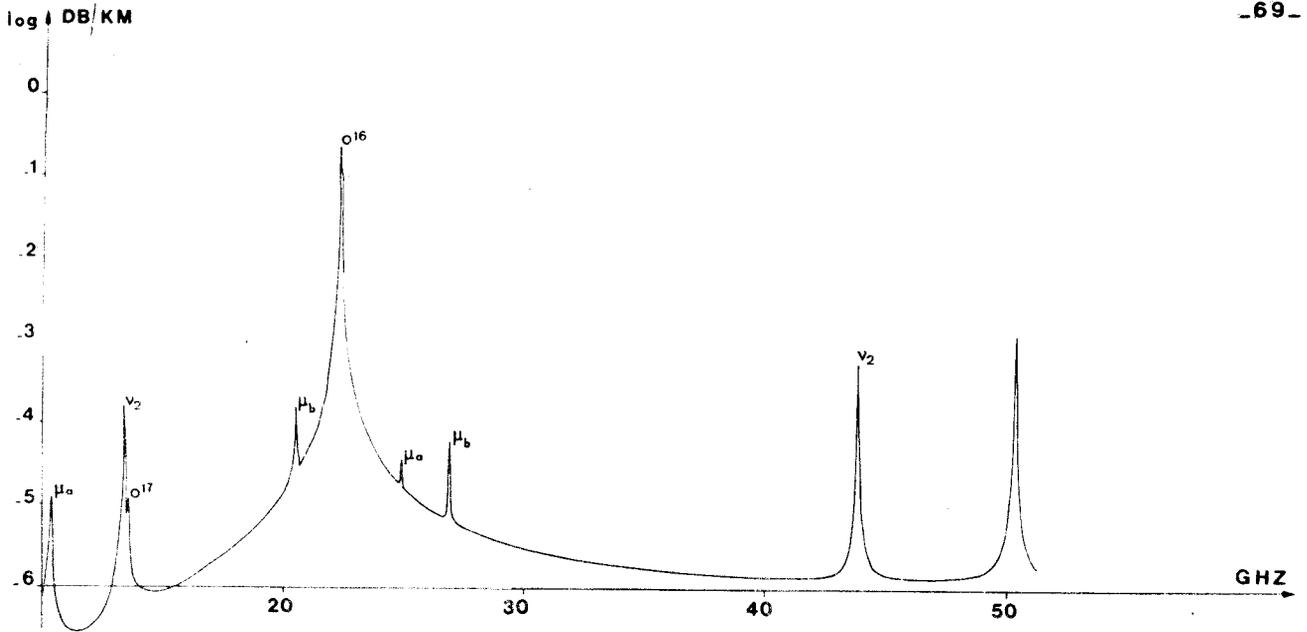
SPECTRES DE 10 GHZ A 1 000 GHZ

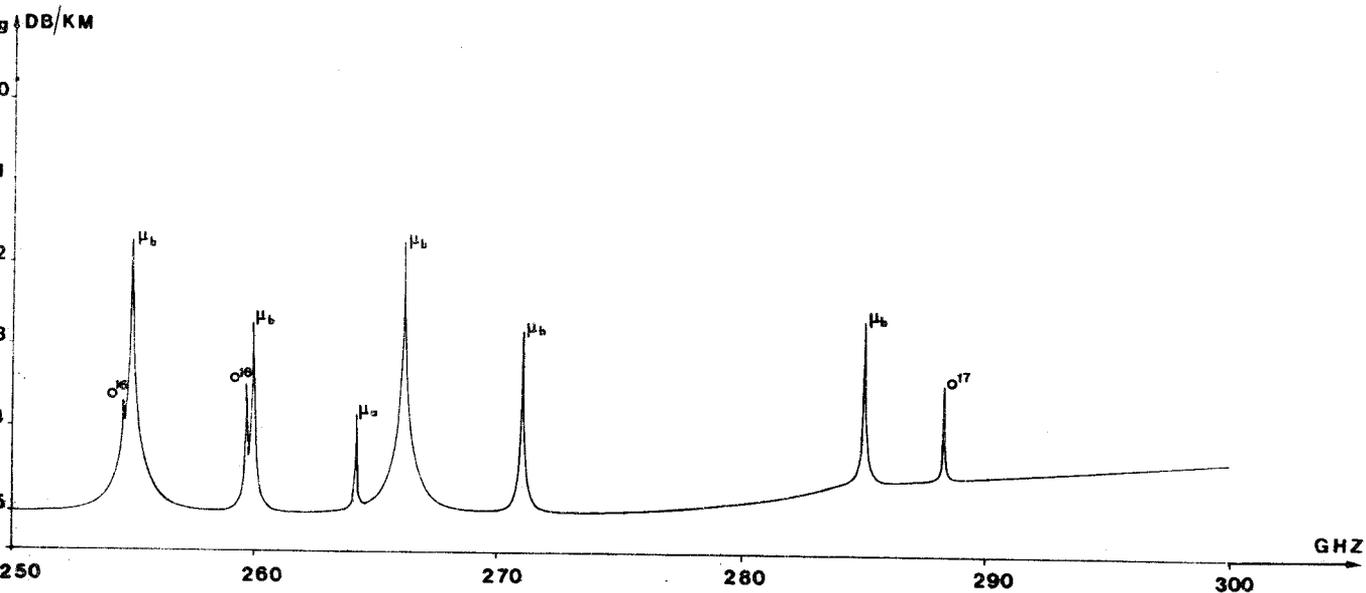
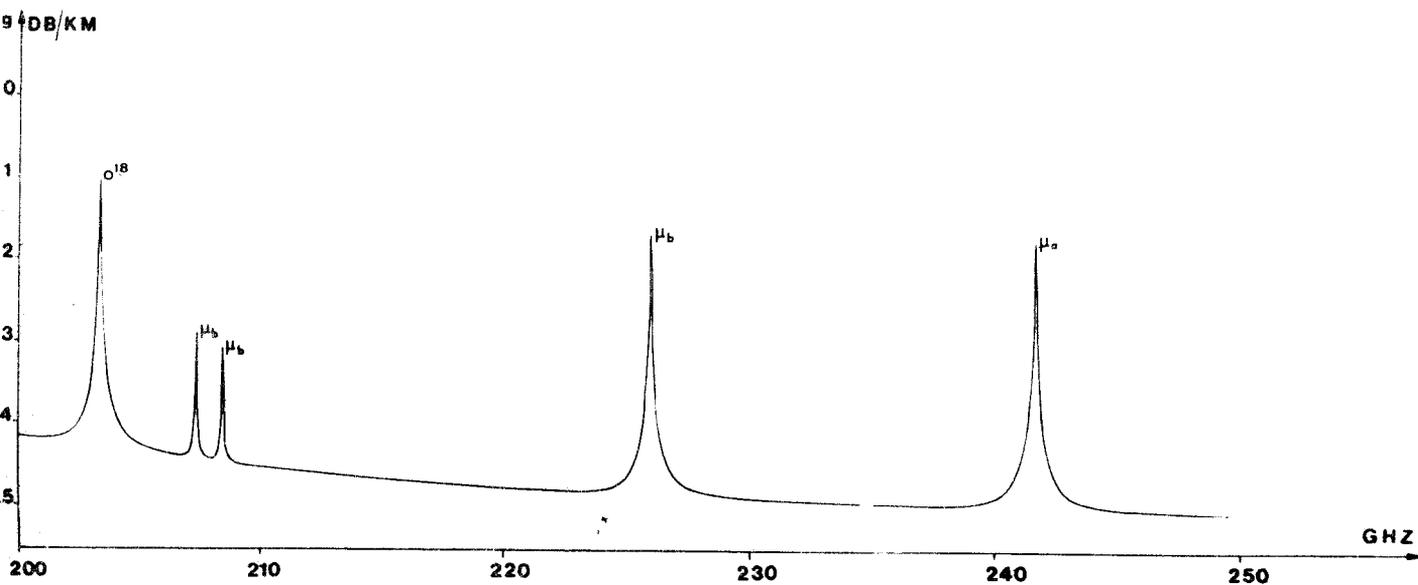
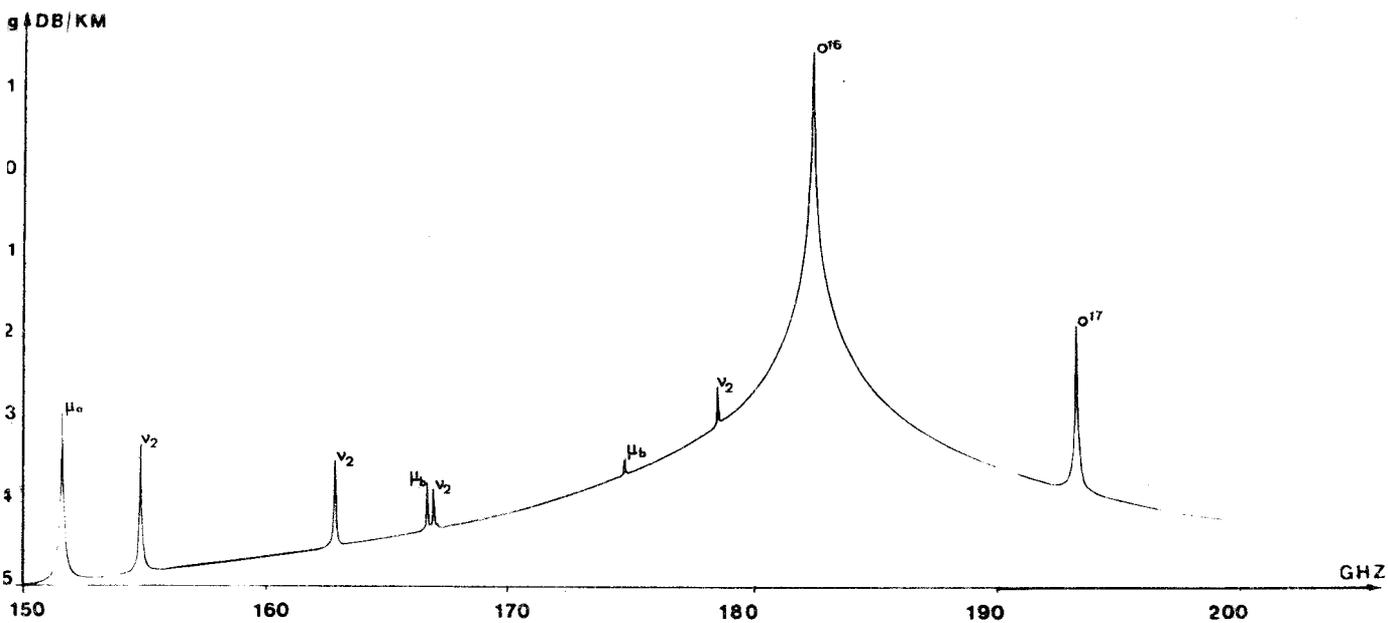
DE H_2O^{16}

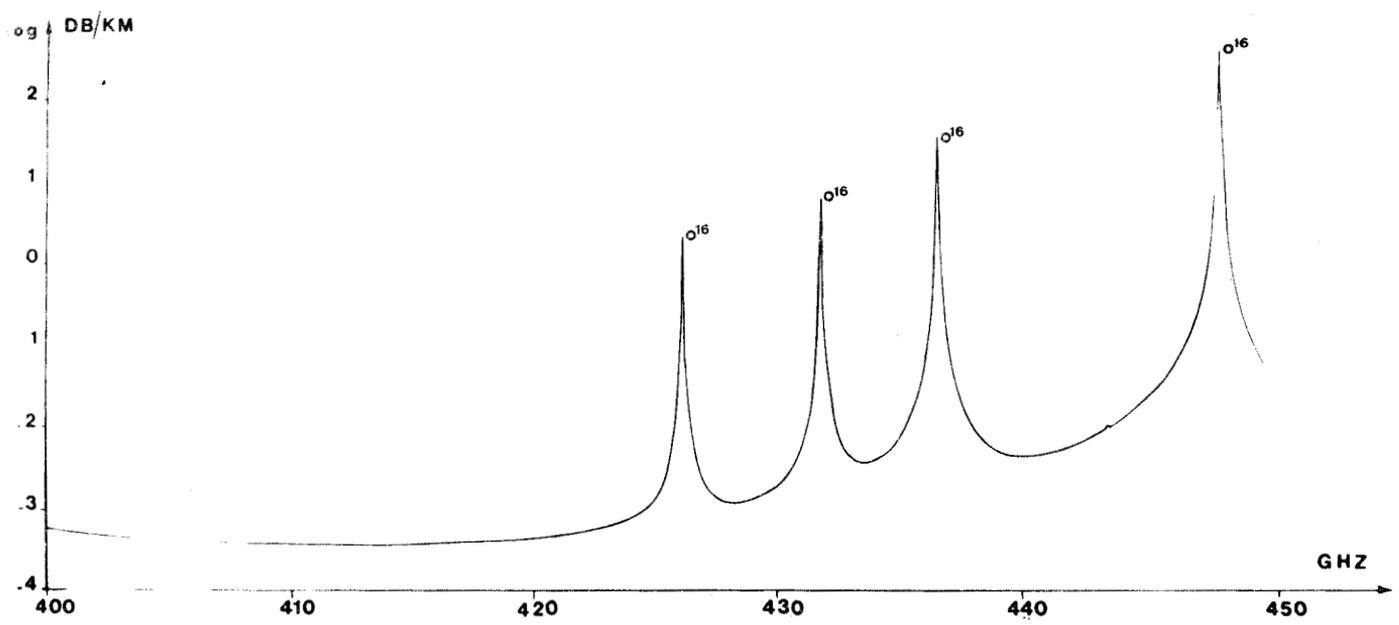
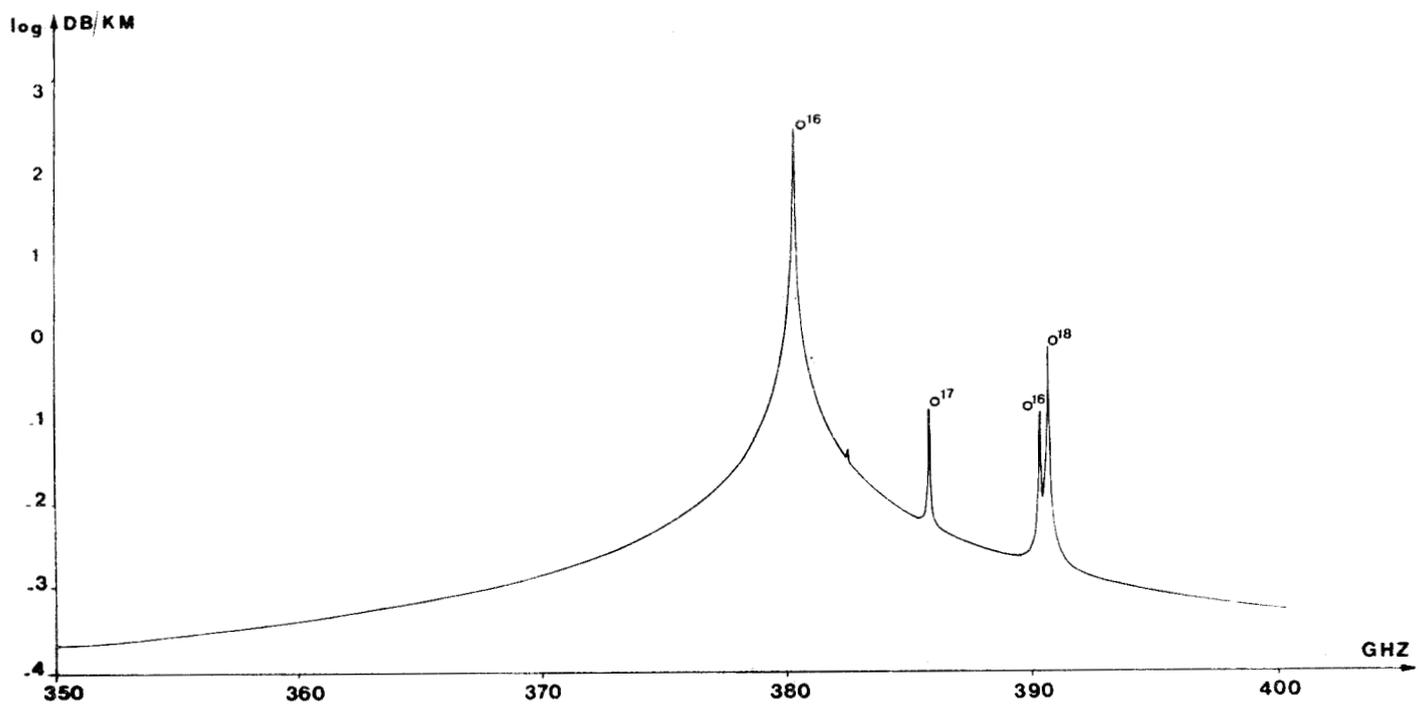
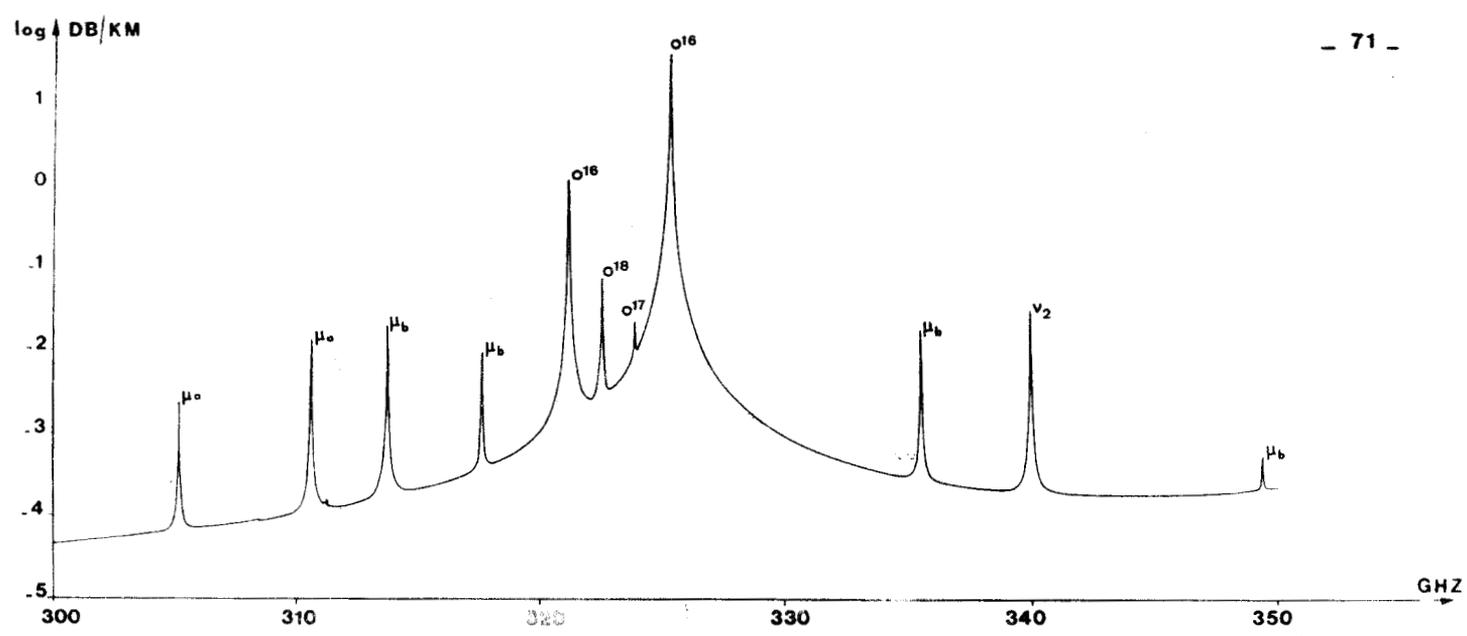
DE SES SUBSTITUTIONS ISOTOPIQUES H_2O^{17} , H_2O^{18} , HDO^{16}

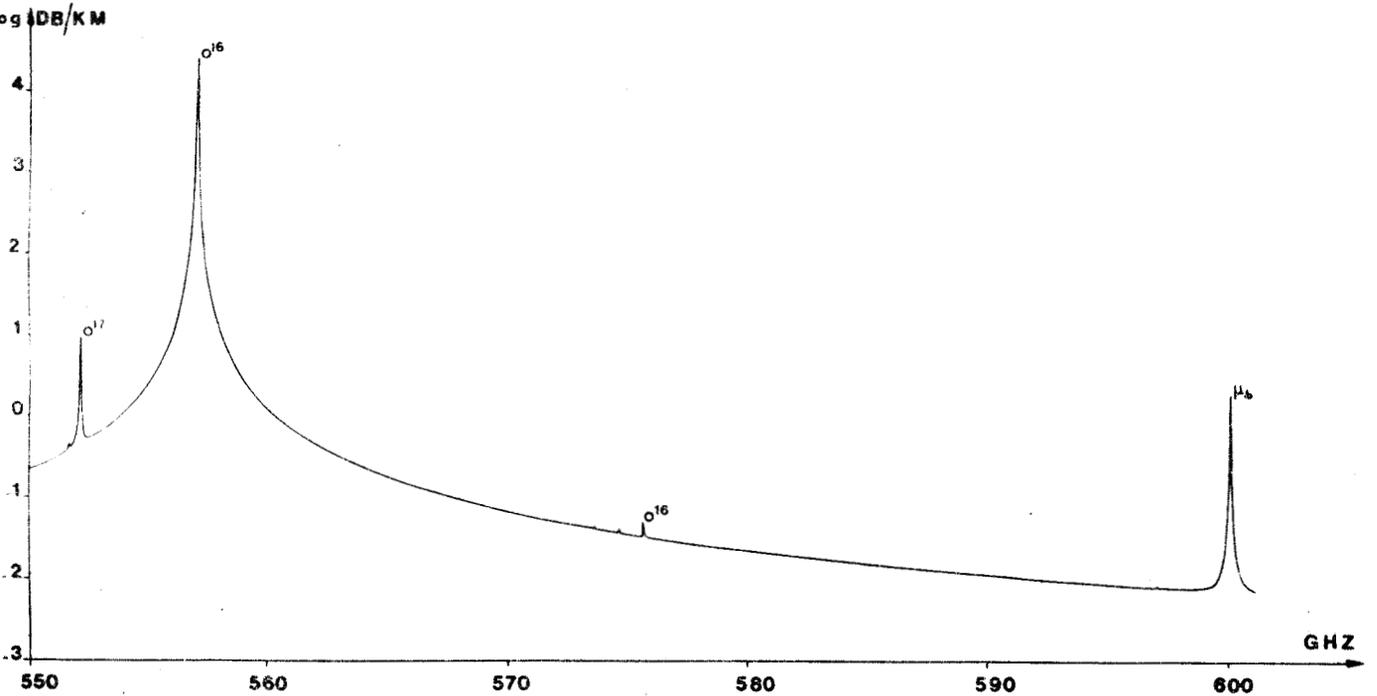
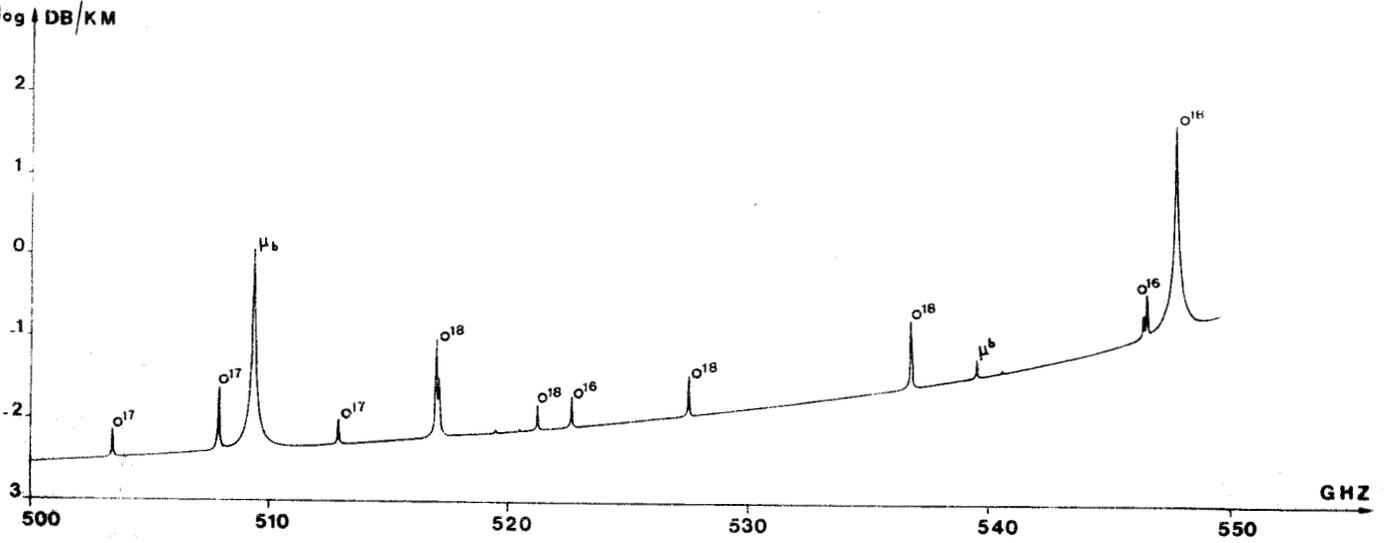
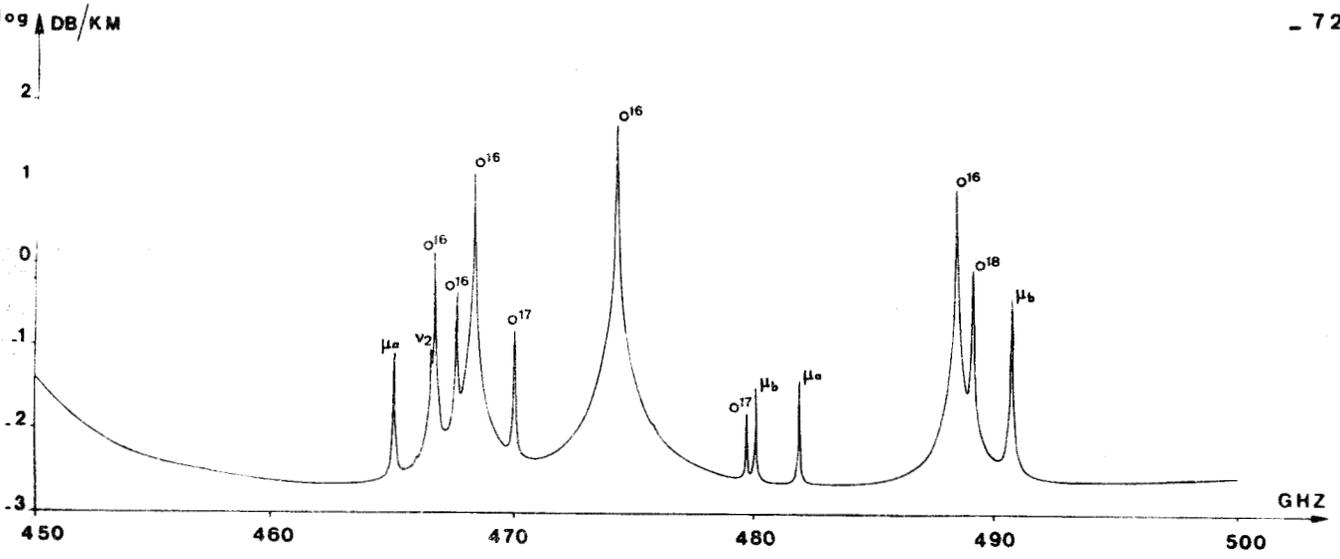
DE SON ETAT VIBRATIONNEL EXCITE ν_2

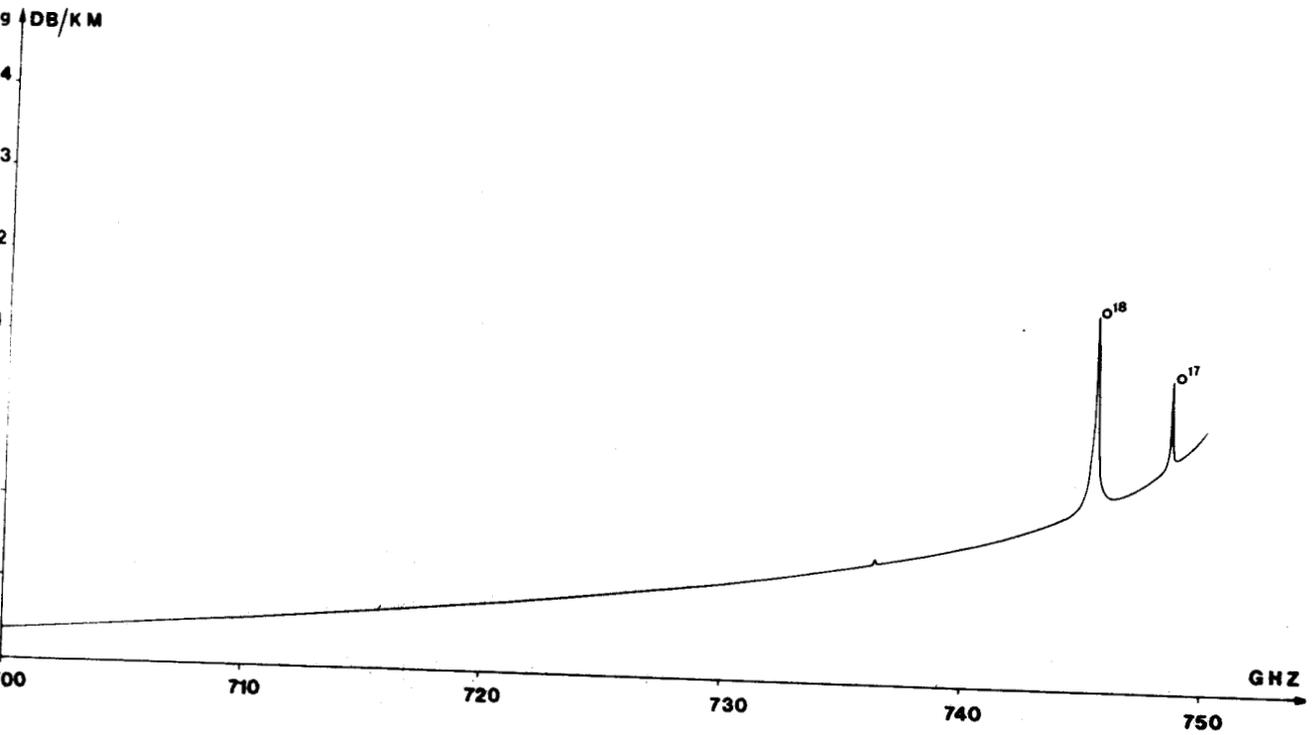
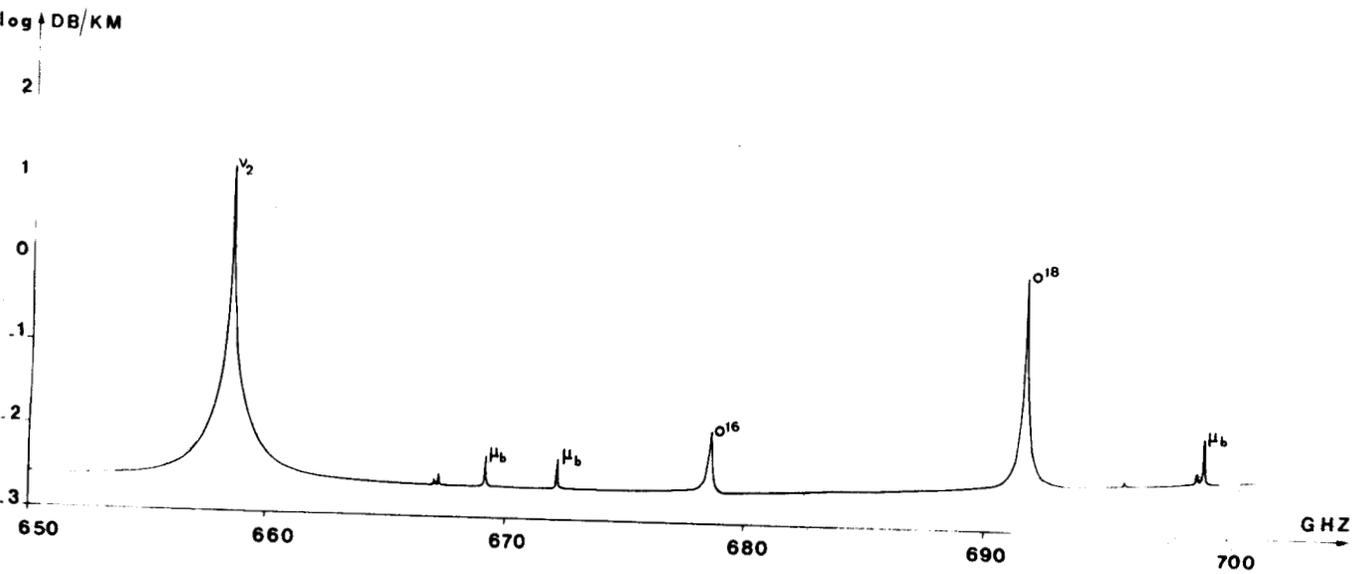
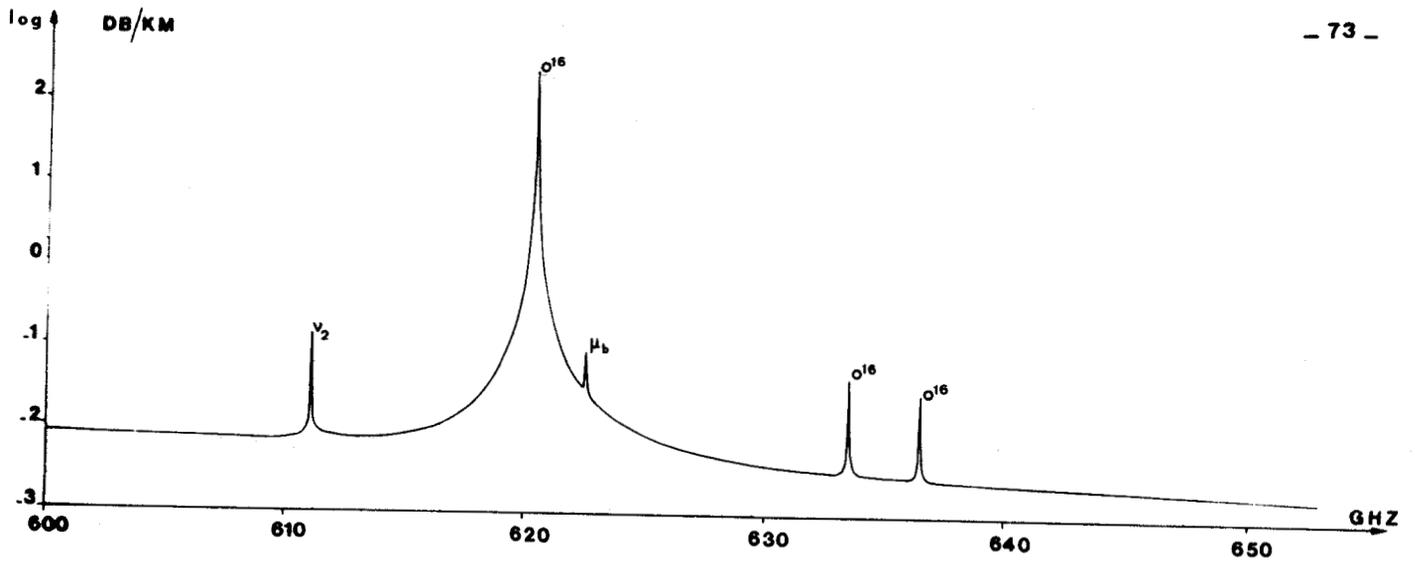
PRESSION 1/100 D'ATMOSPHERE

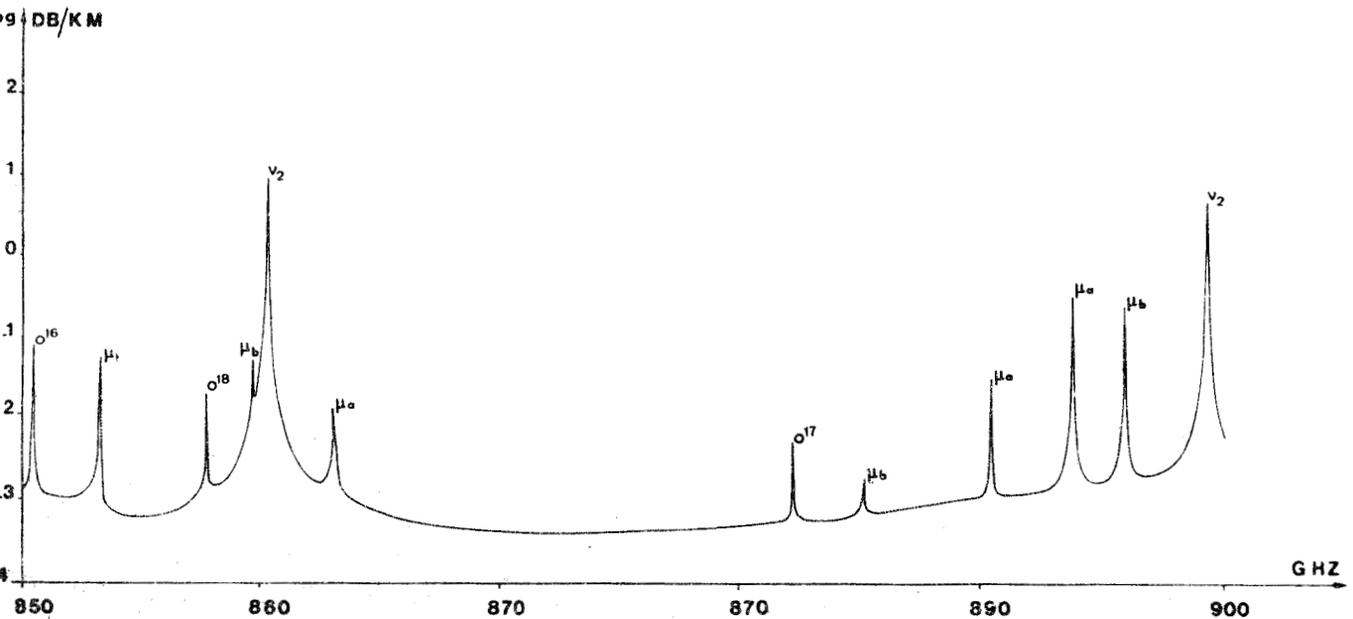
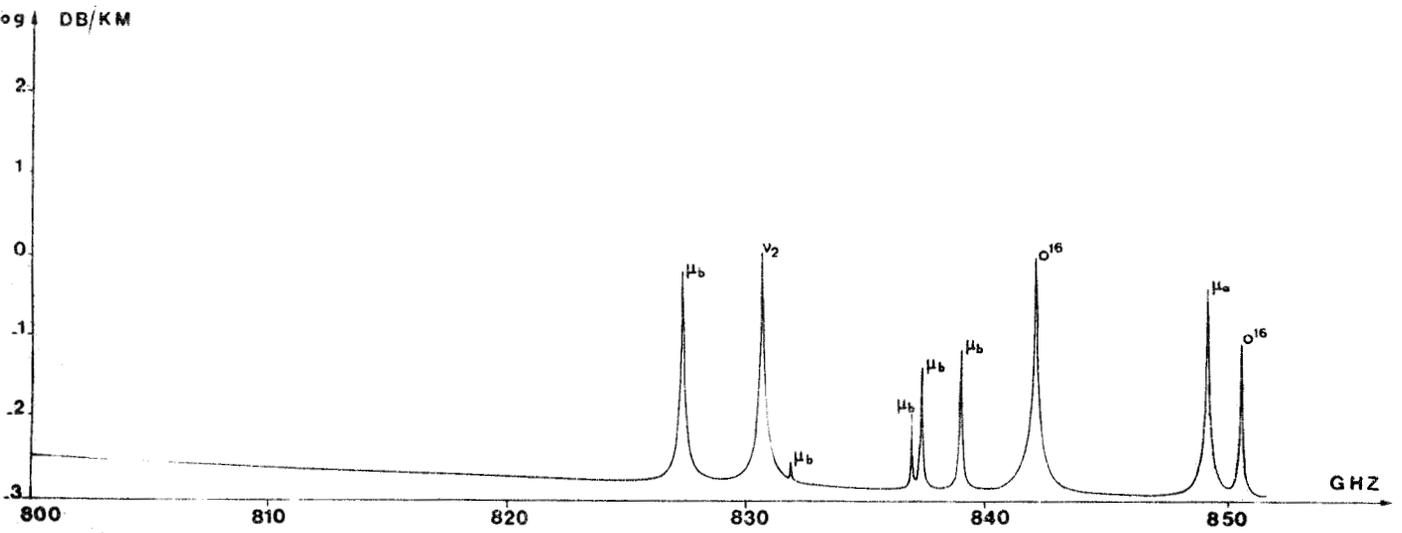
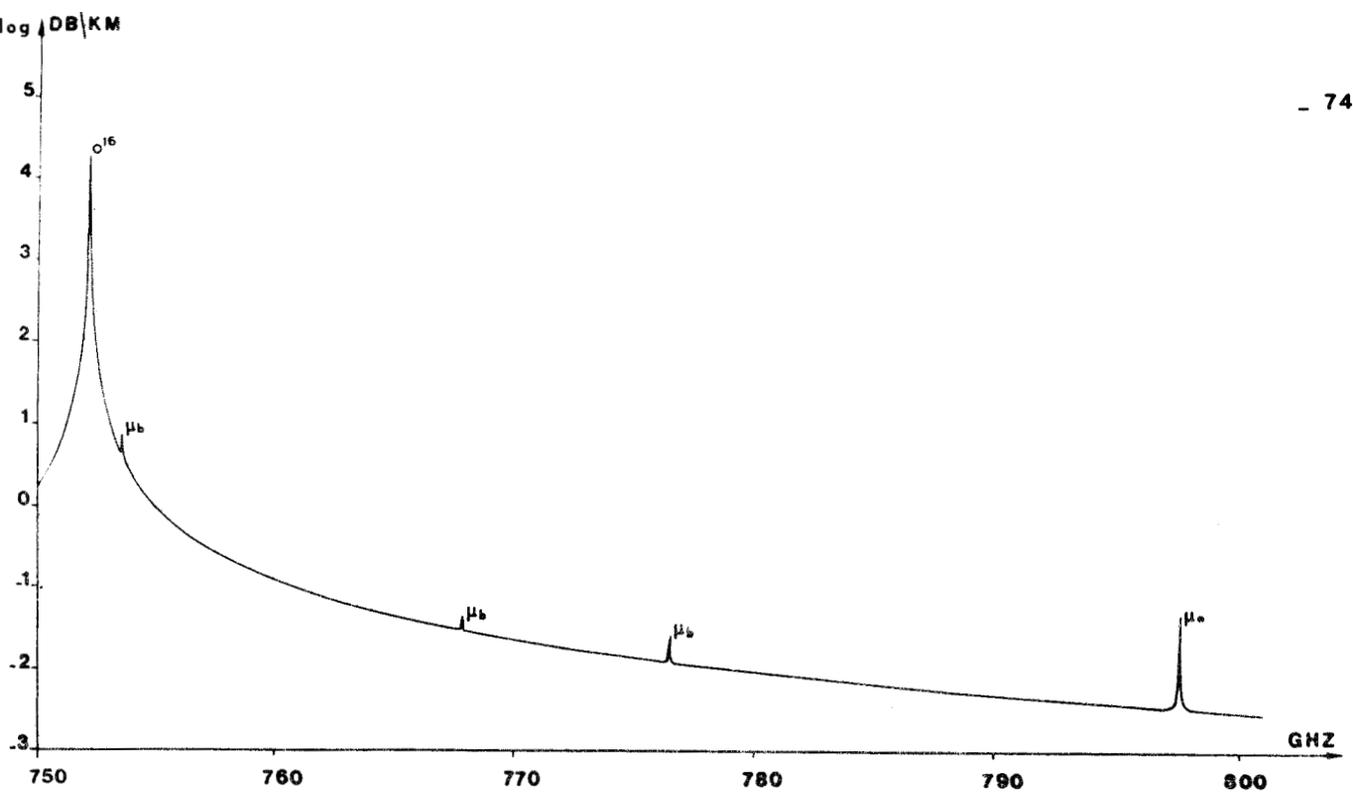


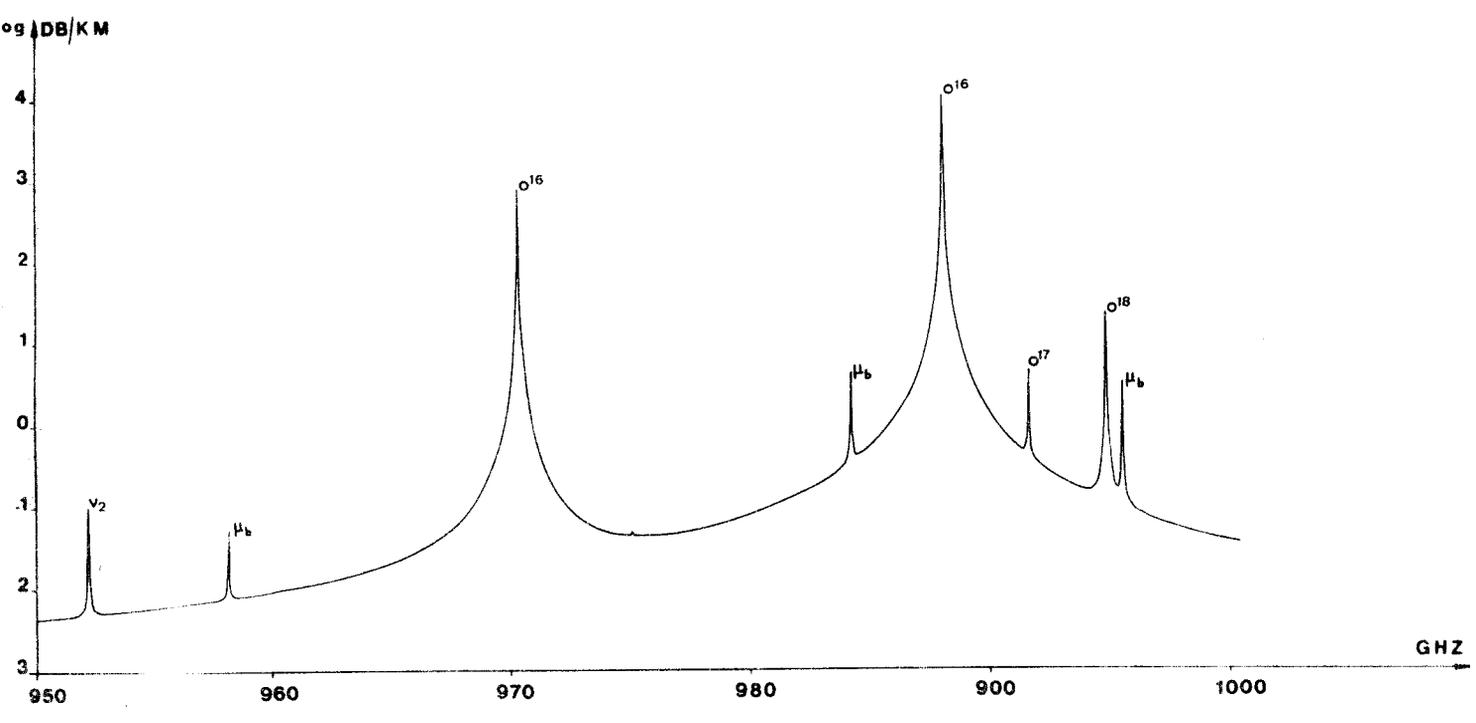
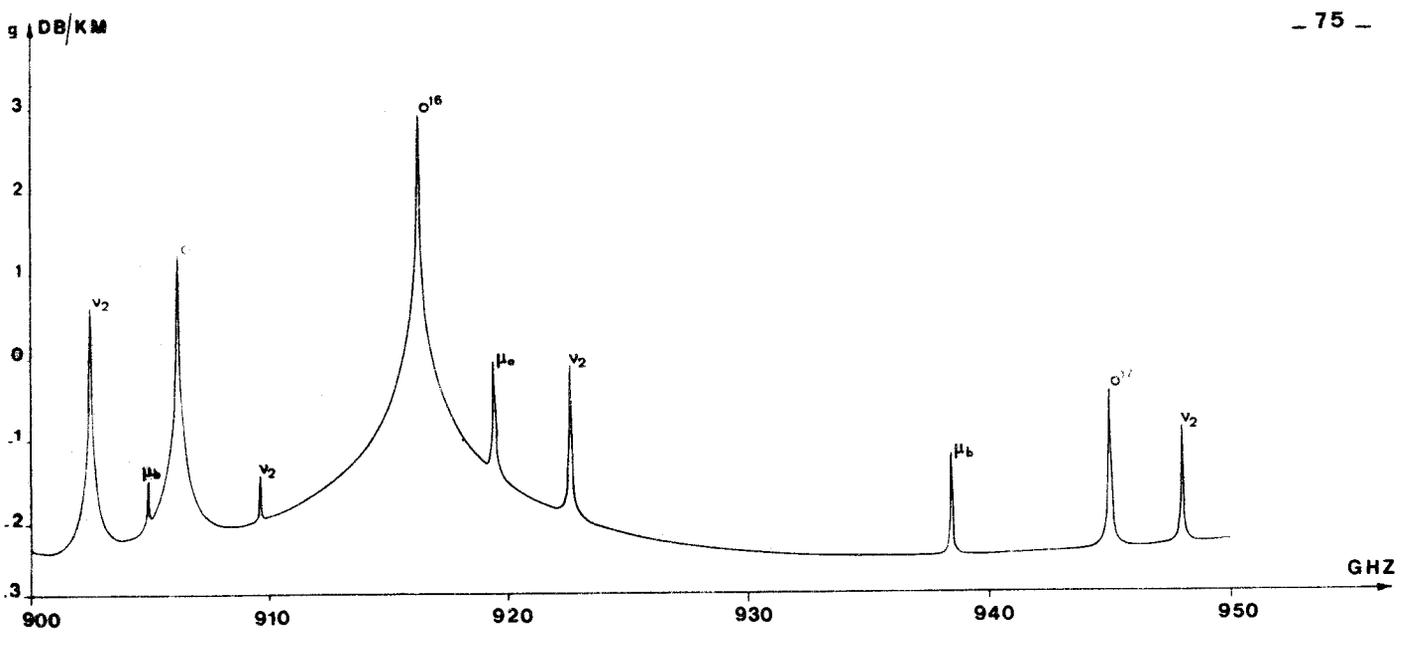












2) OZONE

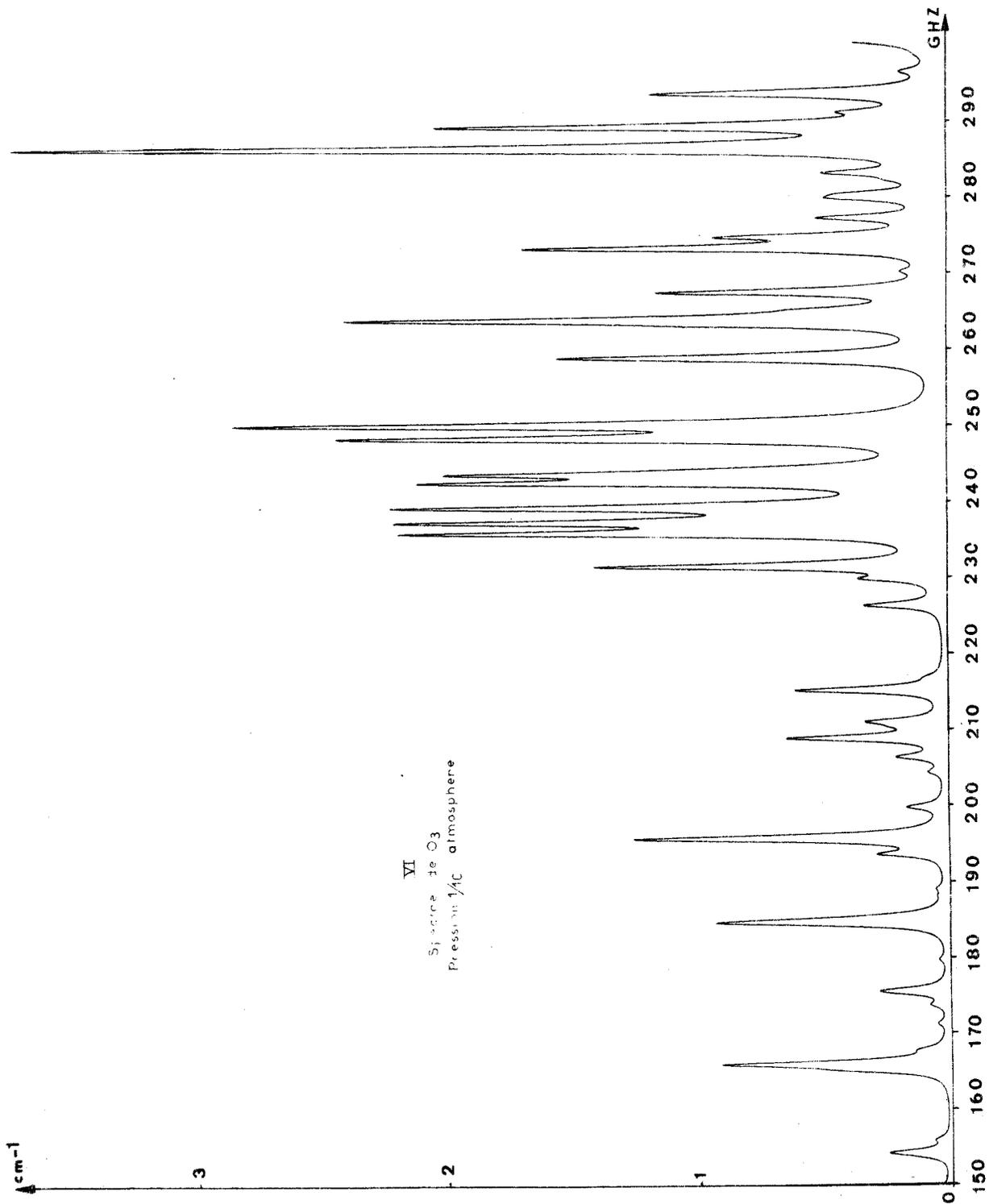
De récents travaux de M. LICHTENSTEIN, J.J. GALLAGHER et S.A. CLOUGH (19), sur l'ozone nous ont permis d'obtenir les paramètres de cette molécule. Ces mêmes auteurs ont effectué des mesures de largeur de raie à la pression de 1 atmosphère et à 293° K, de deux transitions mesurées à 118,3 GHz et à 110,8 GHz.

Nous avons donc pu calculer ce spectre VI de 150 GHz à 300 GHz à une pression égale au dixième de la pression atmosphérique et à la température de 300° K.

Nous avons porté en ordonnées le rapport du coefficient d'absorption à la masse volumique d'ozone, rapport exprimé en cm^{-1} . Toutefois, nous n'avons pas utilisé dans le calcul les transitions de J supérieur à 40 ; celles-ci sont d'intensité assez faible mais non négligeable. Leur contribution est du même ordre que celle des substitutions isotopiques de la molécule. Le spectre de l'ozone doit donc être corrigé. La correction ne peut, à l'heure actuelle, être effectuée, car les paramètres correspondants ne sont pas déterminés. Un travail en cours est effectué par J.C. DEPANNEAECHE (20) et devrait dans un prochain avenir nous permettre de calculer le spectre de l'ozone dans l'atmosphère avec une meilleure précision.

Les paramètres qui nous ont permis de calculer le spectre de O_3^{16} sont les suivants :

$\frac{A+C}{2}$	59 185.174 MHz	H_J	0	MHz
$\frac{A-C}{2}$	47 351.063 MHz	H_{JK}	0.0001	MHz
κ	- 0.967 996 MHz	H_{KJ}	- 0.0005	MHz
Δ_J	0.0135 MHz	H_K	0.001	MHz
Δ_{JK}	- 0.056 MHz	h_J	0	MHz
Δ_K	6.357 MHz	h_{JK}	0	MHz
δ_J	0.002 MHz	h_K	0.0182	MHz
δ_K	0.239 MHz			



3) ANHYDRIDE SULFUREUX

Le modèle proposé permet également le calcul des bandes de vibration - rotation des molécules du type toupie asymétrique. Nous avons pris comme exemple la bande ν_1 de SO_2 , bande mesurée à l'Université de Louvain (spectre VII) à l'aide d'un spectromètre PERKIN - ELMER. 125.

La molécule de SO_2 possède trois vibrations fondamentales $\nu_1 = 1151,38 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 517,69 \text{ cm}^{-1}$, et $\nu_3 = 1360,8 \text{ cm}^{-1}$. L'observation des spectres de rotation pure relatifs à l'état fondamental et à de nombreux états excités a permis de calculer des paramètres moléculaires précis concernant plusieurs de ces états vibrationnels (21).

En ce qui concerne cet exemple les paramètres utilisés, exprimés en MHz, sont les suivants :

	Etat Fondamental	Etat ν_1
A	60778.451	60810.977
B	10318.059	10268.258
C	8799.962	8757.357
Δ_J	0.0065	0.0064
Δ_{JK}	- 0.1164	- 0.1153
Δ_K	2.5771	2.6349
δ_J	0.0017	0.0017
δ_K	0.0252	0.0207

Les constantes de distorsion centrifuge du 2^o ordre sont prises toutes nulles.

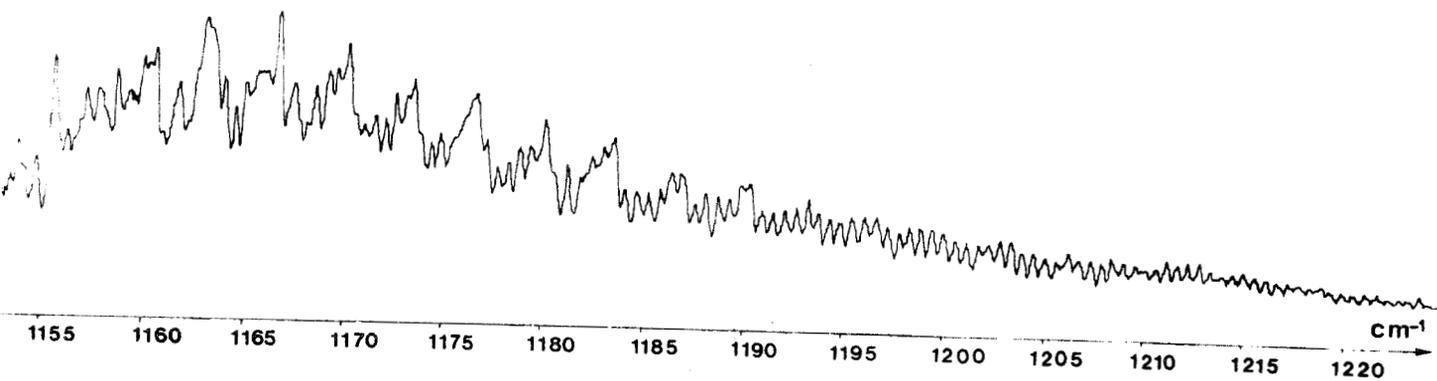
Bien que la bande ν_1 ait été mesurée de 1085 à 1225 cm^{-1} , nous n'avons calculé que le centre de la bande de 1100 à 1190 cm^{-1} en n'utilisant que les transitions caractérisées par des valeurs de J inférieures ou égales à 35. Cette limite nous a été imposée

par la capacité en mémoires de l'ordinateur. Il faut donc à ce niveau remarquer que le spectre est entâché d'une certaine erreur due au fait que les transitions de J supérieur à 35 ont été omises. La forme de raie utilisée est une forme de Lorentz et nous n'avons pas tenu compte de la fonction d'appareil.

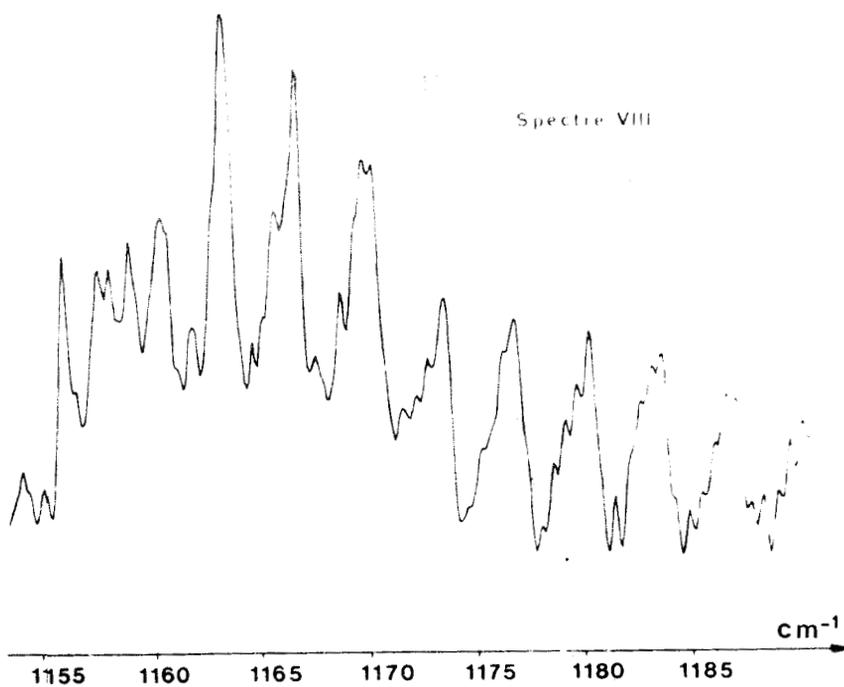
Deux exploitations correspondant respectivement à des demi largeurs de 0,2 et 0,3 cm^{-1} (Spectre VIII et IX) permettent de comparer les modèles proposés au relevé expérimental.

Etant donné les limitations dues à l'ordinateur cet exemple n'est donné qu'à titre indicatif. Il est toutefois possible de constater que le spectre est reproduit de façon valable. Une telle méthode permettrait entre autre de fixer de façon précise le centre de bande des spectres infra-rouge pour les molécules de ce type. Il est évident, que l'intérêt de cette méthode est fonction de la qualité du spectre expérimental et de la fidélité du modèle utilisé pour le calculer.

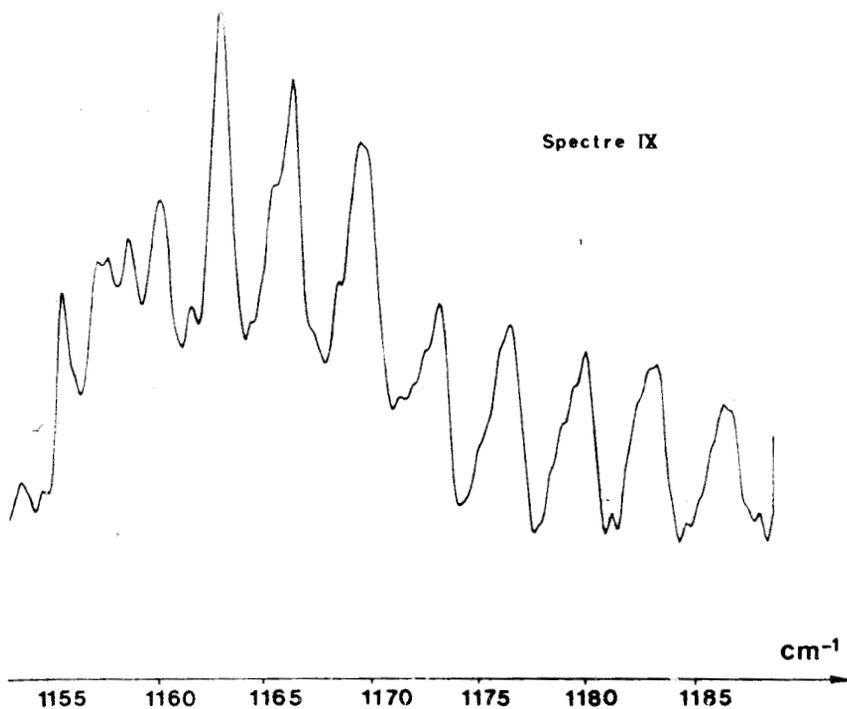
Spectre VII



Spectre VIII



Spectre IX



C O N C L U S I O N

Le modèle proposé permet donc de représenter de façon automatique le spectre d'absorption d'un rayonnement électromagnétique hertzien ou infra-rouge par les molécules du type toupie asymétrique.

La difficulté majeure de cette étude réside dans le choix d'une forme de raie. Ce problème est fondamental dans le cadre des études micro-ondes et garde une certaine importance au stade des applications pratiques de l'absorption atmosphérique. L'étude numérique proposée est telle que différentes formes de raies peuvent naturellement se substituer à la forme de Lorentz utilisée dans les exemples traités. De plus, la qualité de ce modèle est subordonnée à la validité des paramètres moléculaires caractérisant les molécules absorbantes dont les plus importantes sont du type toupie asymétrique légère. Dans ce cas, des paramètres corrects ne peuvent être obtenus qu'après une étude micro-onde assez difficile.

Nous n'avons donné ici que quelques exemples des possibilités du modèle proposé qui peut aider à l'interprétation d'études pratiques de l'absorption des ondes millimétrique et décimillimétrique par l'atmosphère.

Nous avons enfin montré qu'il était susceptible de s'adapter au dépouillement des spectres de vibration - rotation des toupies asymétriques légères.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) C. TOWNES et A.S. CHALOW - M. W Spectroscopy MC Graw Hill 1955
- (2) G. KING, R. FAJFER et P. CROSS - J. Chem. Phys. 11., 27 (1943)
J. Chem. Phys. 12., 210 (1944)
- (3) S.C. WANG - Phys. Rev. 34, 243 (1929)
- (4) D. KIVELSON et E.B WILSON - J. Chem. Phys. 20, 1575, (1952)
- (5) J.M. DOWLING - J. Mol. Spect. 6, 850 (1961)
- (6) H. DREIZLER et G. DENDL - Z. Naturforschung 20 à 30 (1965)
H. DREIZLER et H. RUDOLPH - Z. Naturforschung 20 à 749 (1965)
- (7) JKG WATSON - J. Chem. Phys. 45 - 1360 (1966)
46 - 1935 (1967)
48 - 181 (1968)
48 - 4517 (1968)
- (8) G. STEENBECKELIERS - Ann. Soc. Scient. Bruxelles - 82, III (1968)
- (9) J.L. DESTOMBES - Thèse de 3^o cycle, Lille (1970)
- (10) R. SCHWENDEMAN - J. Mol. Spect. 7, 280 (1961)
- (11) J. VAN VLECK et V. WEISSKOPF - Rev. Mod. Phys. 17 - 227 (1945)
- (12) G. AMAT - Cours - (1956) PARIS
- (13) VINEY - Proc. Camb. Phil. Soc. 29 - 142 (1933)
KASSEL - Phys. Rev. 43 - 364 (1933)
J. Chem. Phys. 1. 576 (1933)
- (14) A. GORDON - J. Chem. Phys. 2 - 65 (1934)
- (15) E. DURAND - Solutions numériques des équations algébriques MASSON (1961)

- (16) F.C. De LUCIA, P. HELMINGER, R.L. COOK and W. GORDY (à paraître)
W. LAFFERTY, J. BELLET et G. STEENBECKELIERS
C. R. Acad. (série B) 273 , p. 388, (1971)
G. STEENBECKELIERS et J. BELLET J. Mol. Spect. (à paraître)
W.S. BENEDICT , S.H. CLOUGH , G. STEENBECKELIERS et J. BELLET (à paraître)
W.S. BENEDICT (Communication privée)
J. BELLET et G. STEENBECKELIERS (Communication privée)
G. STEENBECKELIERS et J. BELLET C. R. Acad (série B) 273, p. 471,(1971)
- (17) W. BENEDICT et L. KAPLAN J. Chem. Phys. 30, 388 (1959)
J. C. S.R.T. - 4, 453 (1964)
- (18) P.W. ANDERSON , Phys. Rev. 78, 947, (1949)
- (19) M. LICHENSTEIN, J.J. GALLAGHER et S. CLOUGH J. Mol. Spect. 40 - 10 (1971)
- (20) J.C. DEPANNEMAECCKER (Université de Lille) Thèse de 3^o cycle en préparation
- (21) G. STEENBECKELIERS et J. BELLET (Communication privée)

ANNEXE

LISTING 1

```
'BEGIN' 'INTEGER' J,M,JP,MP,X,XP,Y,YP,G,GP,AP,I,K,NM,R,Q,E,L,T,TP,D,I
P,N,NP,OP,ON,NTT,NMT,IK;
'REAL' AA,B,C,P,S,W,WP,CR,SIGMA,FTP,KT,TKELVIN,MU,HC,FI,FS,PAS,FX,PCG
S,DF,CEG,MASSE,ST,STP;
'ARRAY' Z[I:15];
'BOUL' BJ,BX,BY,SPIN;
'PROCEDURE' JACOBI;
'CODE';
'PROCEDURE' ENDLIN;
'CODE';
'PROCEDURE' SCALEX;
'CODE';
'PROCEDURE' SCALEY;
'CODE';
'PROCEDURE' PLOT CURVE;
'CODE';
'PROCEDURE' PLOT;
'CODE';
'PROCEDURE' PAPER;
'CODE';
'PROCEDURE' PLOT AXES;
'CODE';
'REAL' 'PROCEDURE' LOG10;
'CODE';
'PROCEDURE' NEW CURVE;
'CODE';
'PROCEDURE' ECR(T,N);
'VALUE' N;
'INTEGER' N;
'ARRAY' T;
'BEGIN' 'INTEGER' I;
'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO' 'BEGIN' EDIT("F18.10\,T[I]);
SPACE(5);
'END';
PRINT(2);
'END' 'PROCEDURE' ECR;
'PROCEDURE' CODAGE(J,X,Y,T);
'VALUE' J,X,Y;
'INTEGER' J,X,Y,T;
'BEGIN' T:=10000*J+100*X+Y;
'END';
'PROCEDURE' PERMUT(J,X,Y,M,G,T,JP,XP,YP,MP,GP,TP);
'INTEGER' J,X,Y,M,G,JP,XP,YP,MP,GP,T,TP;
'BEGIN' 'INTEGER' K;
K:=J;
J:=JP;
JP:=K;
K:=X;
X:=XP;
XP:=K;
K:=Y;
Y:=YP;
YP:=K;
K:=M;
M:=MP;
MP:=K;
K:=G;
```

```
GP:=GP;
GP:=K;
K:=T;
T:=TP;
TP:=K;
END 'PROCEDURE PERMUT;
PROCEDURE 'CROISSANCE(L,B,A,N);
VALUE 'N;
INTEGER 'N;
ARRAY 'L,B,A;
BEGIN ' 'INTEGER 'U,I,K,J;
REAL 'MIN,Y;
ARRAY 'D[I:N,I:N];
FOR 'U:=1 'STEP 1 'UNTIL 'N 'DO ' 'BEGIN 'MIN:=@39;
FOR 'I:=1 'STEP 1 'UNTIL 'N 'DO ' 'BEGIN ' 'IF 'L[I]<MIN 'THEN ' 'BEGIN 'MIN:=L[I];
I:=I;
END ' ;
END ' ;
D[U]:=MIN;
L[J]:=@40;
FOR 'K:=1 'STEP 1 'UNTIL 'N 'DO 'D[K,U]:=A[K,J];
END ' ;
FOR 'I:=1 'STEP 1 'UNTIL 'N 'DO ' 'FOR 'J:=1 'STEP 1 'UNTIL 'N 'DO 'A[I,J]:=D[I,J];
END 'PROCEDURE CROISSANCE;
PROCEDURE 'DECODAGE(J,X,Y,T);
VALUE 'T;
INTEGER 'J,X,Y,T;
BEGIN 'J:=T%10000;
K:=(T-J*10000)%100;
L:=T-(J*10000+K*100);
END ' ;
PROCEDURE 'IMP;
BEGIN 'SPACE(5);
EDIT('F3.0\,J);
EDIT('F3.0\,X);
EDIT('F3.0\,Y);
END ' ;
JN:=DATA;
KELVIN:=DATA;
PCGS:=DATA;
NMT:=DATA;
NP:=0;
K:=0;
BEGIN ' 'ARRAY 'NT[I:NMT];
FOR 'I:=1 'STEP 1 'UNTIL 'NMT 'DO ' 'BEGIN 'NT[I]:=DATA;
ITT=NTT+NT[I];
END ' ;
BEGIN ' 'INTEGER ' 'ARRAY 'TT1,TT2[I:NMT];
ARRAY 'DU,IN,FC[I:NMT];
REAL ' 'PROCEDURE 'CURVES(FX,L,DF);
VALUE 'FX,L,DF;
REAL 'FX,DF;
INTEGER 'L;
BEGIN ' 'INTEGER 'I;
REAL 'S,X;
S:=0;
```

```

X:=SQRT(T/M)*2*0.357863@-6;
'FOR'I:=1'STEP'10'UNTIL'NTT'DO''BEGIN''IF'ABS(FC[I]-FX)<DF'THEN''
IN''IF'I#1'THEN'I:=I-10'ELSE'I:=I+1;
'FOR'I:=I+1'WHILE'(ABS(FC[I]-FX)<DF'OR'FX>FC[I])'AND'I<=NTT'DO''BEGI
N''IF'L=1'THEN'S:=S+IM[I]*EXP(-CEG*(FX-FC[I])*(FX-FC[I])/(FC[I]*FC[I
]));
'IF'L=2'THEN'S:=S+IM[I]*DU[I]*FX*FX/(FC[I]*((FC[I]-FX)*(FC[I]-FX)+DU
[I]*DU[I]));
'END';
'GOTO'FA;
'END';
'END';
FA:CURVES:=S;
'END'CURVES;
'FOR'NM:=1'STEP'1'UNTIL'NMT'DO''BEGIN'AP:=DATA;
MU:=DATA;
CR:=DATA;
SIGMA:=DATA;
SPIN:=DATA=0;
MASSE:=DATA;
DU[I]:=DATA;
'IF'AP=1'THEN''GOTO'F1;
'IF'AP=0'THEN''BEGIN''FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'3'DO'Z[I]:=DATA;
ECR(Z,3);
AA:=Z[1];
B:=Z[2];
C:=Z[3];
Z[1]:=(AA+C)/2;
Z[2]:=(AA-C)/2;
Z[3]:=(2*B-AA-C)/(AA-C);
'END';
'FOR'I:=4'STEP'1'UNTIL'15'DO'Z[I]:=DATA;
'GOTO'F2;
F1:'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'15'DO'Z[I]:=DATA;
F2:TEXT("VALEURS-INITIALES\");
PRINT(2);
ECR(Z,15);
'IF'AP=1'THEN''BEGIN'AA:=Z[1]+Z[2];
C:=Z[1]-Z[2];
B:=(Z[3]*2*Z[2]+2*Z[1])/2;
'END';
'IF'UN=1'THEN'FTP:=1'ELSE'FTP:=0.43@6;
FTP:=FTP*MU*MU*SQRT(AA*B*C*6.6256*6.6256@-15/(3.1416*1.38054*1.38054
*1.38054*TKELVIN*TKELVIN*TKELVIN)*6.6256)*SIGMA*CR;
FTP:=FTP*8*3.1416*3.1416*PCGS*6.02252@4/(3*3*6.6256);
CEG:=MASSE*9@13/(1.38054*TKELVIN*2*6.02252);
PRINT(2);
TEXT("NIVEAU..ARRIVEE\");
SPACE(3);
TEXT("NIVEAU..DEPART\");
SPACE(3);
TEXT("FREQUENCE\");
SPACE(8);
TEXT("S\");
SPACE(3);
PRINT(2);
R:=1;
'FOR'IK:=IK+1'WHILE'IK<=NT[NM]'DO''BEGIN'F3:I:=IK;

```

```
J:=DATA;
X:=DATA;
Y:=DATA;
CODAGE(J,X,Y,D);
'IF'R=I'THEN''BEGIN'TT1[I]:=D;
R:=C;
'GOTO'F3;
'END''ELSE''BEGIN'TT2[I]:=D;
R:=I;
'END';
DU[I]:=DU[I];
'END';
'FOR'QP:=QP+'WHILE'QP<=NT[NM]'DO''BEGIN'E:=I;
R:=TT2[QP];
DECODAGE(J,X,Y,R);
IMP;
F4:R:=J-(J%2)*2;
'IF'R=0'THEN'BJ:='TRUE''ELSE'BJ:='FALSE';
R:=X-(X%2)*2;
'IF'R=0'THEN'BX:='TRUE''ELSE'BX:='FALSE';
R:=Y-(Y%2)*2;
'IF'R=0'THEN'BY:='TRUE''ELSE'BY:='FALSE';
'IF'BJ'THEN''BEGIN''IF'RX'THEN''BEGIN''IF'BY'THEN''BEGIN'M:=(J+2)/2;
G:=1;
'END''ELSE''BEGIN'M:=J/2;
G:=2;
'END''END''ELSE''BEGIN''IF'BY'THEN''BEGIN'M:=J/2;
G:=3;
'END''ELSE''BEGIN'M:=J/2;
G:=4;
'END''END''END''ELSE''BEGIN''IF'BX'THEN''BEGIN''IF'BY'THEN''BEGIN'M:
=(J-1)/2;
G:=2;
'END''ELSE''BEGIN'M:=(J+1)/2;
G:=1;
'END''END''ELSE''BEGIN''IF'BY'THEN''BEGIN'M:=(J+1)/2;
G:=4;
'END''ELSE''BEGIN'M:=(J+1)/2;
G:=3;
'END''END''END';
E:=E+1;
'IF'E=2'THEN''BEGIN'MP:=N;
GP:=G;
YP:=Y;
XP:=X;
JP:=J;
R:=TT1[QP];
DECODAGE(J,X,Y,R);
IMP;
SPACE(5);
'GOTO'F4;
'END';
'IF'MP>M'THEN'N:=MP'ELSE'N:=M;
'BEGIN''ARRAY'H,HP[I:N,I:N],U,D,DP[I:N],A[I:2,I:N+1],V,VP[I:N,I:N];
F5:'IF'E=3'THEN''BEGIN'N:=M;
M:=MP;
NP:=G;
G:=GP;
```

```

J:=JP;
X:=XP;
Y:=YP;
'END';
'IF'E=4'THEN'BEGIN'M:=N;
G:=NP;
'END';
'IF'G=1'THEN'P:=2;
'IF'G=2'THEN'P:=4;
'IF'G=3'OR'G=4'THEN'P:=3;
'FOR'I:=2'STEP'1'UNTIL'M'DO'BEGIN'A[2,I]:=Z[2]*(P*P+(Z[3]-1))*(J*(J+1)-P*P)/2-P*P*(Z[5]*J*(J+1)+Z[6]*P*P)+P*P*(Z[10]*J*J*(J+1)*(J+1)+Z[11]*J*(J+1)*P*P+Z[12]*P*P*P*P);
P:=P+2;
'END';
'IF'G=1'THEN'A[2,I]:=Z[2]*(Z[3]-1)*J*(J+1)/2;
'IF'G=2'THEN'A[2,I]:=Z[2]*4+4*(Z[3]-1)*(J*(J+1)-4)/2-4*(Z[5]*J*(J+1)+4*Z[6])+4*(Z[10]*J*J*(J+1)*(J+1)+Z[11]*J*(J+1)*4+Z[12]*16);
'IF'G=3'THEN'A[2,I]:=Z[2]*(1+(Z[3]-1)*(J*(J+1)-1)/2)-J*(J+1)*Z[2]*(Z[3]+1)/4-(Z[5]*J*(J+1)+Z[6])+J*(J+1)*(Z[7]*J*(J+1)+Z[8])+Z[10]*J*J*(J+1)*(J+1)+Z[11]*J*(J+1)+Z[12]-J*(J+1)*(Z[13]*J*J*(J+1)*(J+1)+Z[14]*J*(J+1)+Z[15]);
'IF'G=4'THEN'A[2,I]:=Z[2]*(1+(Z[3]-1)*(J*(J+1)-1)/2)+J*(J+1)*Z[2]*(Z[3]+1)/4-(Z[5]*J*(J+1)+Z[6])-J*(J+1)*(Z[7]*J*(J+1)+Z[8])+Z[10]*J*J*(J+1)*(J+1)+Z[11]*J*(J+1)+Z[12]+J*(J+1)*(Z[13]*J*J*(J+1)*(J+1)+Z[14]*J*(J+1)+Z[15]);
'IF'G=1'THEN'P:=0;
'IF'G=2'THEN'P:=2;
'IF'G=3'OR'G=4'THEN'P:=1;
'FOR'I:=2'STEP'1'UNTIL'M'DO'BEGIN'S:=Z[2]*(Z[3]+1)/2+2*J*(J+1)*(Z[13]*J*(J+1)-Z[7])+ (P*P+(P+2)*(P+2))*(Z[14]*J*(J+1)-Z[8])+ (P*P*P*P+(P+2)*(P+2)*(P+2)*(P+2))*Z[15];
A[1,I]:=S*S*(J*(J+1)-(P+1)*(P+2))*(J*(J+1)-P*(P+1))/4;
P:=P+2;
'END';
'IF'G=1'THEN'A[1,2]:=2*A[1,2];
'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'M'DO'BEGIN'FOR'K:=1'STEP'1'UNTIL'M'DO'BEGIN'H[I,K]:=0;
'IF'K=1'THEN'H[I,1]:=A[2,I];
'IF'K=I-1'THEN'BEGIN'H[I,I-1]:=-SQRT(A[I,I]);
H[I-1,K+1]:=H[I,K];
'END';
'END';
'END';
'IF'M=1'THEN'BEGIN'D[1]:=H[1,1];
H[1,1]:=1;
'END'ELSE'BEGIN'JACOBI(M,H,U,@40);
CROISSANCE(U,D,H,M);
'END';
'IF'G=1'THEN'T:=X/2+1;
'IF'G=2'THEN'T:=X/2;
'IF'G=3'OR'G=4'THEN'T:=X%2+1;
W:=Z[1]*J*(J+1)-Z[4]*J*J*(J+1)*(J+1)+D[T]+Z[9]*J*J*J*(J+1)*(J+1)*(J+1);
'IF'SPIN'THEN'ST:=1'ELSE'BEGIN'IF'2*(J%2)=J'THEN'BEGIN'IF'G=1'OR'G=4'THEN'ST:=1'ELSE'ST:=3;
'END'ELSE'BEGIN'IF'G=2'OR'G=3'THEN'ST:=1'ELSE'ST:=3;
'END';

```

```
'END';
S:=W*6.6256@-5/(TKELVIN*1.38054);
ST:=ST*EXP(S);
'IF'E=3'THEN'BEGIN'E:=4;
WP:=W;
TP:=T;
STP:=ST;
'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'M'DO'BEGIN'DP[I]:=D[I];
'FOR'K:=1'STEP'1'UNTIL'M'DO'HP[I,K]:=H[I,K];
'END';
R:=TT[I][QP];
DECODAGE(J,X,Y,R);
'IF'J=0'THEN'BEGIN'W:=0;
ST:=1;
C:=NP;
M:=1;
H[I,1]:=1;
'GOTO'F7;
'END'ELSE'GOTO'F5;
'END'ELSE'F7:FC[QP]:=WP-W;
AP:=0;
'IF'J-JP=1'THEN'BEGIN'PERMUT(J,X,Y,G,M,T,JP,XP,YP,GP,MP,TP);
AP:=1;
'END';
'IF'JP=J'THEN'BEGIN''IF'2*((X+XP)%2)=X+XP'THEN'BEGIN''IF'C=2'OR'G=
4'THEN'BEGIN'PERMUT(J,X,Y,G,M,T,JP,XP,YP,GP,MP,TP);
AP:=1;
'END';
'END'ELSE'BEGIN''IF'2*(X%2)#X'THEN'BEGIN'PERMUT(J,X,Y,M,G,T,JP,XP
,YP,MP,GP,TP);
AP:=1;
'END';
'END';
'END';
'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'M'DO'BEGIN''FOR'IP:=1'STEP'1'UNTIL'MP'DO'V[I
,IP]:=0;
'END';
I:=0;
IP:=0;
'IF'J=JP'THEN'BEGIN'B:=1;
'IF'(G=1'AND'GP=4)'OR'(G=2'AND'GP=3)'THEN'B:=-1;
'IF'G=2'AND'GP=3'THEN'B:=-1;
'IF'G*GP=2'OR'G*GP=12'THEN'BEGIN'Q:=-1;
'IF'2*(X%2)#X'THEN'R:=1'ELSE'BEGIN'R:=2;
I:=I+1;
'END';
'FOR'Q:=Q+1'WHILE'R+2*Q<=J-1'OR'R+2*Q<=J'DO'BEGIN'IP:=IP+1;
I:=I+1;
V[I,IP]:=SQRT(4*(R+2*Q)*(R+2*Q));
'END';
'END'ELSE'BEGIN''IF'G*GP=3'OR'G*GP=4'THEN'BEGIN'V[I,1]:=SQRT(2*J*
(J+1));
I:=I+1;
'END';
IP:=IP+1;
Q:=0;
'FOR'Q:=Q+1'WHILE'Q<=J-1'DO'BEGIN'I:=I+1;
V[I,IP]:=B*SQRT(J*(J+1)-Q*(Q+1));
```

```

IP:=IP+1;
Q:=Q+1;
'IF'Q<=J-1'THEN'V[I,IP]:=SQRT(J*(J+1)-Q*(Q+1));
'END';
'END';
'END';
'IF'J#JP'THEN''BEGIN'B:=1;
'IF'(G=1'AND'GP=4)'OR'(G=2'AND'GP=3)'OR'(G=3'AND'GP=2)'OR'(G=4'AND'G
P=1)'THEN'B:=0;
'IF'G=GP'THEN''BEGIN''IF'2*(X%2)=X'THEN''BEGIN''IF'G=1'THEN'R:=0'ELS
E'R:=2'END''ELSE'R:=1;
Q:=-1;
I:=0;
'FOR'Q:=Q+1'WHILE'R+2*Q<JP'DO''BEGIN'I:=I+1;
V[I,I]:=SQRT(4*(JP*JP-(P+2*Q)*(R+2*Q));
'END';
'END''ELSE''BEGIN'Q:=0;
'IF'2*(X%2)=X'THEN''BEGIN''IF'G=1'THEN''BEGIN'V[I,I]:=B*SQRT(2*JP*(J
P+1));
I:=I+1;
'END';
'FOR'Q:=Q+1'WHILE'Q<J'DO''BEGIN'I:=I+1;
IP:=IP+1;
V[I,IP]:=SQRT((JP-Q)*(JP-Q-1));
Q:=Q+1;
'IF'Q<=J'THEN'V[I,IP+1]:=B*SQRT((JP+Q)*(JP+Q+1));
'END';
'END''ELSE''BEGIN''IF'GP=1'THEN''BEGIN'V[I,I]:=SQRT(2*JP*(JP-1));
IP:=IP+1;
'END';
'FOR'Q:=Q+1'WHILE'Q<=J'DO''BEGIN'I:=I+1;
IP:=IP+1;
V[I,IP]:=B*SQRT((JP+Q)*(JP+Q+1));
Q:=Q+1;
'IF'Q<J'THEN'V[I+1,IP]:=SQRT((JP-Q)*(JP-Q-1));
'END';
'END';
'END';
'END';
F8:'FOR'K:=1'STEP'1'UNTIL'MP'DO''BEGIN'VP[T,K]:=0;
'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'M'DO''BEGIN''IF'AP=0'THEN'VP[T,K]:=VP[T,K]+H[
I,T]*V[I,K]'ELSE'VP[T,K]:=VP[T,K]+HP[I,T]*V[I,K];
'END';
'END';
V[T,TP]:=0;
'FOR'K:=1'STEP'1'UNTIL'MP'DO''BEGIN''IF'AP=0'THEN'V[T,TP]:=V[T,TP]+H
P[K,TP]*VP[T,K]'ELSE'V[T,TP]:=V[T,TP]+H[K,TP]*VP[T,K];
'END';
V[T,TP]:=V[T,TP]*V[T,TP];
'IF'J=JP'THEN'S:=((2*J+1)/(4*J*(J+1)))*V[T,TP]'ELSE'S:=(1/(4*(J+1)))
*V[T,TP];
IM[QP]:=FTP*S*(ST-STP);
EDIT("L18.12\,IM[QP]);
SPACE(5);
EDIT("F18.12\,FC[QP]);
SPACE(2);
PRINT(2);
'END';

```

```
'END';
'IF'NM#NMT'THEN'NT[NM+1]:=NT[NM]+NT[NM+1];
QP:=NT[NM];
IK:=NT[NM];
'END';
'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'NTT'DO''FOR'K:=1'STEP'1'UNTIL'NTT'DO''BEGIN''
IF'FC[K]<FC[I]'THEN''BEGIN'S:=FC[I];
FC[I]:=FC[K];
FC[K]:=S;
S:=IM[I];
IM[I]:=IM[K];
IM[K]:=S;
'END';
'END';
F1:=DATA;
FS:=DATA;
DF:=DATA;
Q:=DATA;
IK:=DATA;
'BEGIN''ARRAY'LX[1:2,1:IK];
PAS:=(FS-F1)/(IK*Q);
'FOR'AP:=1'STEP'1'UNTIL'Q'DO''BEGIN''FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'IK'DO''BE
GIN'FX:=PAS*I+F1+(AP-1)*(FS-F1)/Q;
LX[1,I]:=FX;
LX[2,I]:=CURVES(FX,2,DF);
'IF'UN=0'THEN'LX[2,I]:=LOG10(LX[2,I]);
'END';
NEWCURVE;
PAPER(50,40);
PLOTCURVE(LX,IK);
PLOTAXE(F1/1000,100,"GHZ\","F7.0\,0,1,"DB/KM\,"F4.0\,3);
'END';
ENDLIN;
'END';
'END';
'END';
'END'
```

LISTING 2

```

'BEGIN' 'INTEGER' J, M, JP, MP, G, GP, AP, I, K, NT, N, QP, ST, UN, JMAX, TYPE, STP, I
P, J1, J2, COMP, NPI, NPF;
'REAL' AA, B, C, S, W, DU, HKT, TKELVIN, FI, FS, PAS, FX, WZERO;
'INTEGER' 'ARRAY' MF, MI[1:4];
'ARRAY' Z, ZI, ZF[1:15];
'BOOL' SPIN;
'PROCEDURE' TABDR;
'CODE';
'PROCEDURE' JACOBI;
'CODE';
'PROCEDURE' FLAGW;
'CODE';
'PROCEDURE' DEROU;
'CODE';
'PROCEDURE' ECR(T,N);
'VALUE' N;
'INTEGER' N;
'ARRAY' T;
'BEGIN' 'INTEGER' I;
'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO' 'BEGIN' EDIT("F18.10\,T[I]);
SPACE(5);
'END';
PRINT(2);
'END' 'PROCEDURE' ECR;
'PROCEDURE' PERMUT(J, M, G, T, JP, MP, GP, TP);
'INTEGER' J, M, G, JP, MP, GP, T, TP;
'BEGIN' 'INTEGER' K;
K:=J;
J:=JP;
JP:=K;
K:=M;
M:=MP;
MP:=K;
K:=G;
G:=GP;
GP:=K;
K:=T;
T:=TP;
TP:=K;
'END' 'PROCEDURE' PERMUT;
'PROCEDURE' CROISSANCE(L, B, A, N);
'VALUE' N;
'INTEGER' N;
'ARRAY' L, B, A;
'BEGIN' 'INTEGER' U, I, K, J;
'REAL' MIN, Y;
'ARRAY' D[1:N, 1:N];
'FOR' U:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO' 'BEGIN' MIN:=@39;
'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO' 'BEGIN' 'IF' L[I]<MIN 'THEN' 'BEGIN' MIN:=L[I];
J:=I;
'END';
'END';
B[U]:=MIN;
L[J]:=@40;
'FOR' K:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO' D[K,U]:=A[K,J];
'END';

```

```

'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO' 'FOR' J:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO' A[I, J]:=D[I,
J];
'END' PROCEDURE CROISSANCE;
SPIN:=DATA=0;
TKELVIN:=DATA;
F1:=DATA;
FS:=DATA;
HKT:=3*6.6256@=1/(TKELVIN*1.38054);
WZERO:=DATA;
AP:=DATA;
'FOR' K:=1 'STEP' 1 'UNTIL' 2 'DO' 'BEGIN' 'IF' AP=1 'THEN' 'GOTO' F1;
'IF' AP=0 'THEN' 'BEGIN' 'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' 5 'DO' Z[I]:=DATA;
ECL(Z, 3);
AA:=Z[1];
B:=Z[2];
C:=Z[3];
Z[1]:=(AA+C)/2;
Z[2]:=(AA-C)/2;
Z[3]:=(2*B-AA-C)/(AA-C);
'END';
'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' 15 'DO' Z[I]:=DATA;
'GOTO' F2;
F1:'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' 15 'DO' Z[I]:=DATA;
F2:'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' 15 'DO' 'BEGIN' 'IF' K=1 'THEN' 'BEGIN' 'IF' I#3 'T
HEN' Z[I]:=Z[I]/(30@3) 'ELSE' Z[I]:=Z[I];
'END' 'ELSE' 'BEGIN' 'IF' I#3 'THEN' ZF[I]:=Z[I]/(30@3) 'ELSE' ZF[I]:=Z[I];
'END';
'END';
TEXT("VALEURS-INITIALES\");
PRINT(2);
ECL(Z, 15);
'END';
'IF' AP=1 'THEN' 'BEGIN' AA:=Z[1]+Z[2];
C:=Z[1]-Z[2];
B:=(Z[3]*2*Z[2]+2*Z[1])/2;
'END';
JMAX:=DATA;
N:=(JMAX+4)%2;
TYPE:=DATA;
QP:=1;
SPACE(3);
TEXT("NIVEAU..DEPART\");
SPACE(5);
TEXT("NIVEAU..ARRIVEE\");
SPACE(5);
TEXT("INTENSITE\");
SPACE(5);
TEXT("FREQUENCE\");
PRINT(2);
'BEGIN' 'BEGIN' 'ARRAY' H, HP[1:4, 1:N, 1:N], D, DP[1:4, 1:N];
'PROCEDURE' NIVEAU(J, M, G, Z, R);
'VALUE' J, M, G, R;
'INTEGER' J, M, G, R;
'ARRAY' Z;
'BEGIN' 'INTEGER' P, I, K;
'ARRAY' A[1:2, 1:M+1], T, U[1:M], L[1:M, 1:M];
'IF' J=0 'THEN' 'BEGIN' 'IF' R=0 'THEN' 'BEGIN' D[1, 1]=0;
H[1, 1, 1]=1;

```

```

'END' 'ELSE' 'BEGIN' DP[1,1]:=WZERO;
HP[1,1,1]:=1;
'END';
'GOTO' FN;
'END';
'IF' G=1 'THEN' P:=2;
'IF' G=2 'THEN' P:=4;
'IF' G=3 'OR' G=4 'THEN' P:=3;
'FOR' I:=2 'STEP' 1 'UNTIL' M'DO' 'BEGIN' A[2,1]:=Z[2]*(P*P+(Z[3]-1))*(J*(J+1)-P*P)/2-P*P*(Z[5]*J*(J+1)+Z[6]*P*P)+P*P*(Z[10]*J*J*(J+1)*(J+1)+Z[11]*J*(J+1)*P*P+Z[12]*P*P*P*P);
P:=P+2;
'END';
'IF' G=1 'THEN' A[2,1]:=Z[2]*(Z[3]-1)*J*(J+1)/2;
'IF' G=2 'THEN' A[2,1]:=Z[2]*(4+(Z[3]-1))*(J*(J+1)-4)/2-4*(Z[5]*J*(J+1)+4*Z[6])+4*(Z[10]*J*J*(J+1)*(J+1)+Z[11]*J*(J+1)*4+Z[12]*16);
'IF' G=3 'THEN' A[2,1]:=Z[2]*(1+(Z[3]-1))*(J*(J+1)-1)/2-J*(J+1)*Z[2]*(Z[3]+1)/4-(Z[5]*J*(J+1)+Z[6]*J*(J+1)*(Z[7]*J*(J+1)+Z[8]))+Z[10]*J*J*(J+1)*(J+1)+Z[11]*J*(J+1)+Z[12]-J*(J+1)*(Z[13]*J*J*(J+1)*(J+1)+Z[14]*J*(J+1)+Z[15]);
'IF' G=4 'THEN' A[2,1]:=Z[2]*(1+(Z[3]-1))*(J*(J+1)-1)/2+J*(J+1)*Z[2]*(Z[3]+1)/4-(Z[5]*J*(J+1)+Z[6])-J*(J+1)*(Z[7]*J*(J+1)+Z[8])+Z[10]*J*J*(J+1)*(J+1)+Z[11]*J*(J+1)+Z[12]+J*(J+1)*(Z[13]*J*J*(J+1)*(J+1)+Z[14]*J*(J+1)+Z[15]);
'IF' G=1 'THEN' P:=0;
'IF' G=2 'THEN' P:=2;
'IF' G=3 'OR' G=4 'THEN' P:=1;
'FOR' I:=2 'STEP' 1 'UNTIL' M'DO' 'BEGIN' S:=Z[2]*(Z[3]+1)/2+2*J*(J+1)*(Z[13]*J*(J+1)-Z[7])+(P*P+(P+2)*(P+2))*(Z[14]*J*(J+1)-Z[8])+(P*P*P*P+(P+2)*(P+2)*(P+2)*(P+2))*Z[15];
A[1,1]:=S*S*(J*(J+1)-(P+1)*(P+2))*(J*(J+1)-P*(P+1))/4;
P:=P+2;
'END';
'IF' G=1 'THEN' A[1,2]:=2*A[1,2];
'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' M'DO' 'BEGIN' 'FOR' K:=1 'STEP' 1 'UNTIL' M'DO' 'BEGIN' L[I,K]:=0;
'IF' K=1 'THEN' L[I,1]:=A[2,1];
'IF' K=-1 'THEN' 'BEGIN' L[I,1-1]:=-SQRT(A[1,1]);
L[I-1,K+1]:=L[I,K];
'END';
'END';
'END';
'IF' M=1 'THEN' 'BEGIN' T[1]:=L[1,1];
L[1,1]:=1;
'END' 'ELSE' 'BEGIN' JACOBI(M,L,U,@40);
CROISSANCE(U,T,L,M);
'END';
W:=Z[1]*J*(J+1)-Z[4]*J*J*(J+1)*(J+1)+Z[9]*J*J*J*(J+1)*(J+1)*(J+1);
'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' M'DO' 'BEGIN' 'IF' R=0 'THEN' 'BEGIN' D[G,I]:=T[1]+W;
'END' 'ELSE' 'BEGIN' DP[G,I]:=W+T[1]+WZERO;
'END';
'FOR' K:=1 'STEP' 1 'UNTIL' M'DO' 'BEGIN' 'IF' R=0 'THEN' H[G,I,K]:=L[I,K] 'ELSE' HP[G,I,K]:=L[I,K];
'END';
'END';
FN: 'END' NIVEAU;
'PROCEDURE' CD(J,G,JP,GP,FC,IM);

```

```

'VALUE' J, JP, G, GP;
'INTEGER' J, JP, G, GP;
'ARRAY' FC, IM;
'BEGIN' 'INTEGER' NP, I, Q, IP, R, B, T, TP;
'REAL' S;
'ARRAY' L, V, LP[1:N, 1:N];
'PROCEDURE' SP(J, G, ST);
'VALUE' J, G;
'INTEGER' J, G, ST;
'BEGIN' 'IF' SPIN THEN ST:=1 'ELSE' 'BEGIN' 'IF' 2*(J%2)=J THEN 'BEGIN' 'IF'
'G=1' OR 'G=4' THEN ST:=1 'ELSE' ST:=3;
'END' 'ELSE' 'BEGIN' 'IF' SLE2 OR 'G=3' THEN ST:=1 'ELSE' ST:=3;
'END';
'END';
'END' SP;
'PROCEDURE' IN(J, G, T, JP, GP, TP, FT);
'VALUE' J, G, T, JP, GP, TP;
'INTEGER' J, G, T, JP, GP, TP;
'LABEL' FT;
'BEGIN' 'INTEGER' 'ARRAY' JJ, GG, TT, X, Y[1:2];
GG[1]:=G;
TT[1]:=T;
JJ[1]:=J;
GG[2]:=GP;
TT[2]:=TP;
JJ[2]:=JP;
'FOR' I:=1, 2 'DO' 'BEGIN' 'IF' GG[I]=1 'THEN' 'BEGIN' X[I]:=2*TT[I]-2;
Y[I]:=JJ[I]-X[I];
'END';
'IF' GG[I]=2 'THEN' 'BEGIN' X[I]:=2*TT[I];
Y[I]:=JJ[I]+1-X[I];
'END';
'IF' GG[I]=3 'THEN' 'BEGIN' X[I]:=2*TT[I]-1;
Y[I]:=JJ[I]+1-X[I];
'END';
'IF' GG[I]=4 'THEN' 'BEGIN' X[I]:=2*TT[I]-1;
Y[I]:=JJ[I]-X[I];
'END';
'END';
'IF' (ABS(X[1]-X[2])>=2 'AND' ABS(Y[1]-Y[2])>=2) 'OR' (ABS(X[1]-X[2])>3) '
OR' (ABS(Y[1]-Y[2])>3) 'THEN' 'GOTO' FT 'ELSE' 'BEGIN' TEXT("QP=\");
EDIT("F4.0\,QP);
SPACE(2);
'FOR' I:=1, 2 'DO' 'BEGIN' EDIT("F3.0\,JJ[I]);
EDIT("F3.0\,X[I]);
EDIT("F3.0\,Y[I]);
SPACE(2);
'END';
'END';
'END' IN;
NP:=1;
AP:=0;
M:=MI[G];
MP:=MF[GP];
'IF' M=0 'OR' MP=0 'THEN' 'GOTO' FCD;
'IF' J-JP=1 'THEN' 'BEGIN' PERMUT(J, G, M, T, JP, GP, MP, TP);
AP:=1;
'END';

```

```

IF 'J#JP' THEN 'BEGIN' 'IF' 'TYPE#1' THEN 'BEGIN' 'IF' 'G=3' OR 'G=4' THEN 'BEG
PERMUT(J,M,G,T,JP,MP,GP,TP);
JP:=1;
'END';
'END' 'ELSE' 'BEGIN' 'IF' 'G=2' OR 'G=4' THEN 'BEGIN' PERMUT(J,G,M,T,JP,GP,MP
,TP);
JP:=1;
'END';
'END';
'END';
'FOR' 'I:=1' 'STEP' '1' 'UNTIL' 'M' 'DO' 'BEGIN' 'FOR' 'IP:=1' 'STEP' '1' 'UNTIL' 'MP' 'DO' 'V[I
,IP]:=0;
'END';
I:=0;
IP:=0;
'IF' 'J=JP' THEN 'BEGIN' 'B:=1;
'IF' '(G=2' AND 'GP=3)' OR '(G=3' AND 'GP=4)' THEN 'B:=-1;
'IF' 'Q*GP=0' OR 'Q*GP=12' THEN 'BEGIN' 'Q:=1;
'IF' 'G=3' OR 'G=4' THEN 'R:=1' 'ELSE' 'BEGIN' 'R:=2;
I:=I+1;
'END';
'FOR' 'Q:=Q+1' 'WHILE' 'R+2*Q<=J-1' OR 'R+2*Q<=J' 'DO' 'BEGIN' 'IP:=IP+1;
I:=I+1;
V[I,IP]:=SQRT(4*(R+2*Q)*(R+2*Q));
'END';
'END' 'ELSE' 'BEGIN' 'IF' 'G*GP=3' OR 'G*GP=4' THEN 'BEGIN' 'V[I,IP]:=SQRT(2*J*
(J+1));
I:=I+1;
'END';
IP:=IP+1;
Q:=0;
'FOR' 'Q:=Q+1' 'WHILE' 'Q<=J-1' 'DO' 'BEGIN' 'I:=I+1;
V[I,IP]:=3*SQRT(J*(J+1)-Q*(Q+1));
IP:=IP+1;
Q:=Q+1;
'IF' 'Q<=J-1' THEN 'V[I,IP]:=SQRT(J*(J+1)-Q*(Q+1));
'END';
'END';
'END';
'IF' 'J#JP' THEN 'BEGIN' 'B:=1;
'IF' '(G=1' AND 'GP=4)' OR '(G=2' AND 'GP=3)' OR '(G=3' AND 'GP=2)' OR '(G=4' AND 'G
P=1)' THEN 'B:=-1;
'IF' 'G=GP' THEN 'BEGIN' 'IF' 'G=1' OR 'G=2' THEN 'BEGIN' 'IF' 'G=1' THEN 'R:=0' 'EL
SE' 'R:=2' 'END' 'ELSE' 'R:=1;
R:=-1;
I:=0;
'FOR' 'Q:=Q+1' 'WHILE' 'R+2*Q<JP' 'DO' 'BEGIN' 'I:=I+1;
V[I,I]:=SQRT(4*(JP*JP-(R+2*Q)*(R+2*Q));
'END';
'END' 'ELSE' 'BEGIN' 'Q:=0;
'IF' 'G=1' OR 'G=2' THEN 'BEGIN' 'IF' 'G=1' THEN 'BEGIN' 'V[I,IP]:=8*SQRT(2*JP*(
JP+1));
I:=I+1;
'END';
'FOR' 'Q:=Q+1' 'WHILE' 'Q<J' 'DO' 'BEGIN' 'I:=I+1;
IP:=IP+1;
V[I,IP]:=SQRT((JP-Q)*(JP-G-1));
Q:=Q+1;

```



```

I=1'AND'(G=2'OR'G=3))'OR'(NPI=2'AND'(G=1'OR'G=4))'THEN'GOTO'F;
'IF'G=1'THEN'M:=(J+2)/2'ELSE'M:=J/2;
'END'ELSE'BEGIN'IF'(NPI=1'AND'(G=1'OR'G=4))'OR'(NPI=2'AND'(G=2'OR
'G=3))'THEN'GOTO'F;
'IF'G=2'THEN'M:=(J-1)/2'ELSE'M:=(J+1)/2;
'END';
'IF'M#0'THEN'BEGIN'MI[G]:=M;
NIVEAU(J,M,G,ZI,0);
'END';
F:'END';
'FOR'JP:=J+1,J,J-1'DO'BEGIN'IF'JP>=0'THEN'BEGIN'FOR'I:=1'STEP'1'
UNTIL'4'DO'MF[I]:=0;
'FOR'GP:=1'STEP'1'UNTIL'4'DO'BEGIN'IF'2*(JP%2)=JP'THEN'BEGIN'IF'
(NPF=1'AND'(GP=2'OR'GP=3))'OR'(NPF=2'AND'(GP=1'OR'GP=4))'THEN'GOTO'
FP;
'IF'GP=1'THEN'MP:=(JP+2)/2'ELSE'MP:=JP/2;
'END'ELSE'BEGIN'IF'(NPF=1'AND'(GP=1'OR'GP=4))'OR'(NPF=2'AND'(GP=2
'OR'GP=3))'THEN'GOTO'FP;
'IF'GP=2'THEN'MP:=(JP-1)/2'ELSE'MP:=(JP+1)/2;
'END';
'IF'MP#0'THEN'BEGIN'MF[GP]:=MP;
NIVEAU(JP,MP,GP,ZF,1);
'END';
FP:'END';
'END';
'IF'JP=J'THEN'BEGIN'IF'TYPE=1'THEN'BEGIN'CD(J,1,JP,2,FC,IM);
CD(J,2,JP,1,FC,IM);
CD(J,3,JP,4,FC,IM);
CD(J,4,JP,3,FC,IM);
'END';
'IF'TYPE=2'THEN'BEGIN'CD(J,1,JP,4,FC,IM);
CD(J,2,JP,3,FC,IM);
CD(J,3,JP,2,FC,IM);
CD(J,4,JP,1,FC,IM);
'END';
'IF'TYPE=3'THEN'BEGIN'CD(J,1,JP,3,FC,IM);
CD(J,2,JP,4,FC,IM);
CD(J,3,JP,1,FC,IM);
CD(J,4,JP,2,FC,IM);
'END';
'END';
'IF'JP=J+1'OR'JP=J-1'THEN'BEGIN'IF'TYPE=1'THEN'BEGIN'CD(J,1,JP,1,
FC,I1);
CD(J,2,JP,2,FC,IM);
CD(J,3,JP,3,FC,IM);
CD(J,4,JP,4,FC,IM);
'END';
'IF'TYPE=2'THEN'BEGIN'CD(J,1,JP,3,FC,IM);
CD(J,2,JP,4,FC,IM);
CD(J,3,JP,1,FC,IM);
CD(J,4,JP,2,FC,IM);
'END';
'IF'TYPE=3'THEN'BEGIN'CD(J,1,JP,4,FC,IM);
CD(J,2,JP,3,FC,IM);
CD(J,3,JP,1,FC,IM);
CD(J,4,JP,2,FC,IM);
'END';
'END';

```

```
'END';  
'E J D';  
TABDR(2,FC);  
TABDR(2,IM);  
FLASW(2);  
'IF'COMP<2'THEN''BEGIN'J1:=J2+1;  
J2:=JMAX;  
COMP:=COMP+1;  
QP:=1;  
'GOTO'RECOM;  
'END';  
'END';  
'END';  
'END';  
'END'
```

LISTING 3

```

'BEGIN' 'INTEGER' I, K, NT, COMP, IK, NT1, NT2;
'REAL' PAS, FX, DU, DF, FI, FS, S;
NT1:=DATA;
NT2:=DATA;
IK:=DATA;
'IF' NT1>NT2 'THEN' NT:=NT1 'ELSE' NT:=NT2;
'BEGIN' 'ARRAY' IM, FC[1:NT], LX[1:2, 1:IK];
'PROCEDURE' PLOT CURVE;
'CODE';
'PROCEDURE' NEW CURVE;
'CODE';
'PROCEDURE' DEROUL;
'CODE';
'PROCEDURE' DRTAB;
'CODE';
'PROCEDURE' FLAGS;
'CODE';
'PROCEDURE' PAPER;
'CODE';
'PROCEDURE' PLOT AXES;
'CODE';
FI:=DATA;
FS:=DATA;
DF:=DATA;
DU:=DATA;
PAS:=(FS-FI)/IK;
DEROUL;
COMP:=1;
RECOM:DRTAB(2, FC);
DRTAB(2, IM);
FLAGS(2);
'IF' COMP=1 'THEN' NT:=NT1 'ELSE' NT:=NT2;
'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' NT 'DO' 'FOR' K:=1 'STEP' 1 'UNTIL' NT 'DO' 'BEGIN' 'IF
FC[K]<FC[I]' THEN 'BEGIN' S:=FC[I];
FC[I]:=FC[K];
FC[K]:=S;
S:=IM[I];
IM[I]:=IM[K];
IM[K]:=S;
'END';
'END';
'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' IK 'DO' 'BEGIN' FX:=FI+I*PAS;
LX[1, I]:=FX;
'FOR' K:=1 'STEP' 10 'UNTIL' NT 'DO' 'BEGIN' 'IF' ABS(FC[K]-FX)<DF 'THEN' 'BEGI
N' 'IF' K#1 'THEN' K:=K-10;
'FOR' K:=K+1 'WHILE' (ABS(FC[K]-FX)<DF 'OR' FX>FC[K]) 'AND' K<=NT 'DO' LX[2, I
]:=LX[2, I]+IM[K]*DU*FX*FX/(FC[K]*(DU*DU+(FC[K]-FX)*(FC[K]-FX)));
'IF' S<LX[2, I] 'THEN' S:=LX[2, I];
'GOTO' F;
'END';
'END';
F:'END';
'IF' COMP=1 'THEN' 'BEGIN' COMP:=2;
'GOTO' RECOM;
'END';
NEW CURVE;
PAPER(72, 25);
PLOT CURVE(LX, IK);
PLOT AXES(1100, 5, "CM", "\, "F4.0\, 0, 10*S, "ABS\, "F4.0\, 4);
'END';
'END'

```

