



HAL
open science

Coupler le rayonnement et la spectroscopie raie par raie dans un même algorithme de Monte Carlo : permettre le calcul de référence des forçages radiatifs

Yaniss Nyffenegger-Pere

► To cite this version:

Yaniss Nyffenegger-Pere. Coupler le rayonnement et la spectroscopie raie par raie dans un même algorithme de Monte Carlo : permettre le calcul de référence des forçages radiatifs. *Energie électrique*. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2023. Français. NNT : 2023TOU30403 . tel-04836880

HAL Id: tel-04836880

<https://theses.hal.science/tel-04836880v1>

Submitted on 13 Dec 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

**En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE
Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier**

**Présentée et soutenue par
Yaniss NYFFENEGGER-PERE**

Le 22 février 2023

**Coupler le rayonnement et la spectroscopie raie par raie dans un
même algorithme de Monte Carlo : permettre le calcul de
référence des forçages radiatifs**

Ecole doctorale : **MEGEP - Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés**

Spécialité : **Energétique et transferts**

Unité de recherche :

LAPLACE - Laboratoire PLAsma et Conversion d'Énergie

Thèse dirigée par

Richard FOURNIER et Stephane BLANCO

Jury

**M. Pascal BOULET, Rapporteur
M. Philippe DUBUISSON, Rapporteur
M. Mathieu GALTIER, Examinateur
M. Gerjan HAGELAAR, Examinateur
M. Nicolas HOLZSCHUCH, Examinateur
Mme Sandrine VINATIER, Examinatrice
M. Richard FOURNIER, Directeur de thèse**

Résumé/Abstract

Cette thèse formule un couplage entre le corpus du transfert radiatif et celui de la spectroscopie en vue de proposer une résolution numérique par la méthode de Monte Carlo. L'estimation de grandeurs radiatives par Monte Carlo s'effectue en suivant la propagation de photons le long de chemins, propagation dépendant de l'absorption gazeuse. La difficulté est que cette dernière est la somme de millions de raies spectrales (spectroscopie en raie par raie), fonction des conditions thermodynamiques et variant fortement avec la fréquence. Notre travail formel sur le couplage permet de s'affranchir du calcul de cette somme en chaque position et pour chaque fréquence. Ceci est possible grâce à des avancées récentes en Monte Carlo non linéaire : la propagation des photons est rendue indépendante de l'absorption par l'utilisation de la méthode des collisions nulles en considérant cette propagation dans un champ d'absorption fictif, homogène et majorant du champ d'absorption réel. Ainsi l'absorption réelle ne contribue plus lors de la propagation des photons et nous la retrouvons uniquement aux points de collisions avec le milieu majorant. Considérer les contributions d'absorption localement et non plus le long de chemins, permet de se propager dans le modèle spectroscopique et de ne choisir qu'une seule raie spectrale.

Le choix (ou l'échantillonnage) de la raie spectrale n'affecte aucunement la précision de l'estimateur Monte Carlo mais est crucial dans la rapidité d'exécution de la méthode. Un chapitre de la thèse est consacré à ce choix fait en collaboration étroite avec la communauté de la synthèse d'images, communauté ayant acquis des pratiques efficaces pour échantillonner des espaces de données complexes. À l'occasion de ces échanges, une structure de données a été mise au point pour l'échantillonnage des raies spectrales pour chaque fréquence et qui, additionnellement, permet de fournir un majorant du champ d'absorption pour ces mêmes fréquences.

Ces propositions théoriques ont été illustrées par l'estimation du forçage radiatif terrestre global des principaux gaz à effet de serre sur une période de dix ans. L'estimation du forçage, défini comme la variation du rayonnement sortant au sommet de l'atmosphère lorsque la concentration d'un gaz est changé, est une tâche difficile à mettre en œuvre du fait de l'intégration spatio-temporelle mais aussi à cause de la nécessité de connaître le coefficient d'absorption pour chaque temps, position et fréquence. Face à une telle complexité, la communauté radiative paramétrise l'absorption spectrale ou bien réduit l'intégration spatio-temporelle à quelques colonnes atmosphériques typiques. Ces deux approches exigent de cette communauté beaucoup d'investissements, lors de la construction des paramétrisations, leurs validations, la sélection des colonnes typiques, etc..., mais aussi à chacune des mises à jour des données spectroscopiques et climatiques qui imposent une revisite de l'ensemble de la chaîne. Avec notre proposition, l'estimation du forçage s'effectue en un unique algorithme de Monte Carlo tout en conservant l'intégralité de la complexité spectroscopique ainsi que la totalité des colonnes atmosphériques à tous les instants. En plus de cette avancée méthodologique, une insensibilité du temps de calcul à l'élargissement des domaines d'intégrations est démontrée. En d'autres termes, le temps de calcul n'est pas plus long (quelques secondes sur un ordinateur portable) pour estimer une valeur radiative intégrée sur une bande spectrale étroite ou sur tout le domaine infrarouge, intégrée sur une colonne atmosphérique ou sur toute la Terre, sur un jour ou dix ans. Cette propriété reste valable dans une atmosphère diffusante ou non diffusante.

Coupling radiation and line-by-line spectroscopy in a single Monte Carlo algorithm : enabling reference calculation of radiative forcings

This thesis formulates a coupling between the corpus of radiative transfer and that of spectroscopy in order to propose a numerical resolution by the Monte Carlo method. Monte Carlo estimation of radiative quantities is performed by following the propagation of photons along paths, which depends on gas absorption. The difficulty is that the latter is the sum of millions of spectral lines (line-by-line spectroscopy), whose contributions not only depend on thermodynamic conditions, but also vary strongly with frequency. Our formal work on coupling eliminates the need to calculate this sum at every position and frequency. This is made possible by recent advances in nonlinear Monte Carlo : photon propagation is made independent of absorption using the null-collision method, by considering propagation in a fictitious, homogeneous absorption field that is an upper-bound of the real absorption field. In this way, real absorption no longer contributes to photon propagation, and is only found at the points of collision with the majoring medium. Considering absorption contributions locally, rather than along paths, allows us to propagate in the spectroscopic model and sample just one spectral line.

The sampling of the spectral line does not affect the accuracy of the Monte Carlo estimator, but is crucial for its convergence speed. A chapter of the thesis is devoted to optimizing this sampling process, made in close collaboration with the computer graphics community, which has acquired effective practices for sampling complex data spaces. As a result, a data structure for spectral lines was developed that provides an optimal upper bound for the absorption field, which is then used for the importance sampling of spectral lines at each frequency.

These theoretical proposals were illustrated by estimating the global Earth radiative forcing of the main greenhouse gases over a ten-year period. Estimating forcing, defined as the variation in outgoing radiation at the top of the atmosphere when the concentration of a gas is changed, is a difficult task not only because of the space-time integration involved, but also because of the need to know the absorption coefficient for each time, position and frequency. Faced with such complexity, the radiative community either parameterizes spectral absorption or reduces space-time integration to a few typical atmospheric columns. Both approaches require a significant investment from the community, not only in the construction of parameterizations, their validation, the selection of typical columns, etc., but also in each update of spectroscopic and climatic data, which necessitates revisiting the entire chain. With our proposal, forcing is estimated using a single Monte Carlo algorithm, while retaining full spectroscopic complexity and all atmospheric columns at all times. In addition to this methodological advance, the computation time is shown to be insensitive to the expansion of integration domains. In other words, it takes no longer (a few seconds on a laptop) to estimate a radiative value integrated over a narrow spectral band or over the entire infrared range, integrated over an atmospheric column or over the whole Earth, over one day or ten years. This property remains valid in both scattering and non-scattering atmospheres.

Remerciements

Il serait très réducteur de retranscrire en quelques mots les sentiments, les interactions et les liens scientifiques qui ont découlés de ces trois années de thèse. Cependant, je me dois de donner une dimension sociale au travail qui va suivre en remerciant profondément nombre de personnes qu'elles soient de milieu académique ou personnel.

En premier lieu, je remercie avec émotion mes directeurs de thèse, Richard et Stéphane, d'avoir su me former à la recherche. Ils incarnent à mes yeux l'âme de la physique et j'essaierai en chaque acte scientifique d'en être un héritier fidèle. Je me souviens très bien de mon premier échange avec eux : je me trouvais en Australie dans le cadre du stage de Master et l'intitulé de ce qui allait devenir ma thèse ne m'avait pas pleinement convaincu. En effet, le sujet de thèse, orienté application climatique, ne m'avait pas enchanté mais il était énoncé qu'il donnerait lieu à des échanges entre diverses communautés (physicienne, climatique, informatique). Cet aspect m'avait grandement plu. Je ne me doutais pas que les années à venir seraient aussi riches et les échanges totalement respectés. Il n'était pas rare de trouver devant un même tableau des didacticiens, des physiciens, des chimistes, des biologistes, des informaticiens échangeant autour d'une question commune. Devant tant d'acteurs, il m'est difficile de remercier personnellement chacun d'entre eux pour toutes ces années de partages, de constructions et de formations scientifiques. Aussi comme il s'agit de remerciements en lien avec cette thèse, j'y inclus les personnes concernées directement.

Je remercie toutes les personnes du groupe GREPHE au Laplace avec qui j'ai eu tant de discussions autour de ma thèse mais aussi sur d'autres sujets notamment autour de l'enseignement. Merci donc à Gisèle, Jacques (L et G), Jean-Louis, Marc, Pascal, Sébastien. Merci aussi à tous les doctorants qui ont arpenté ces couloirs animés : Coline, Daniel, Jean-Marc, Léa, Loris, Nada, Najda, Paule, Zili. Et en évoquant l'animation, je ne peux me tourner que vers un des bureaux le plus représentatif de ce mot en évoquant la construction informatique que m'a apporté Méso-Star par la présence de Benjamin, Christophe, Vincent et Vincent. En restant sur le versant informatique, je salue Mathias, Mégane et Nicolas de L'IRIT qui ont permis d'affiner et affirmer le lien entre synthèse d'images et transfert radiatif.

Une autre communauté phare qui a marqué ma thèse et construit une direction scientifique sur le long terme est la communauté de cinétique chimique incarnée aux Mines d'Albi par Abderrahim, Manel et Marion. Merci à Mouna et Simon pour avoir rendu possible ces échanges et merci à tous pour ces précieux moments où j'ai eu grand plaisir à me former en confrontant nos corpus respectifs. La satisfaction de l'instant où un intuitif commun s'est construit entre le modèle physique et chimique restera un grand moment de ma thèse.

J'ai aussi voyagé à de multiples reprises à Paris au LMD pour discuter des aspects climatiques de ma thèse avec Frédéric et Jean-Louis qui ont pris le temps de me former aux effets des gaz à effet de serre. Plus particulièrement, je suis reconnaissant envers Jean-Louis pour tous les moments qu'il a pu prendre autour de ce travail. Merci également à Ha et Jean-Michel d'avoir pu répondre à tous mes questionnements en spectroscopie.

Tout ce travail scientifique n'aurait pas eu la même direction sans l'accompagnement et le soutien

quotidien de mes proches. Merci à Bruno, Fanny, Floryan, Léo, Mathilde, Nicolas, Rémi, Yohann avec qui je partage les lieux de mon enfance, vallées si somptueuses au creux des Pyrénées où il a été agréable de venir trouver refuge notamment lors de la rédaction de ce manuscrit. Merci aux Toulousains, Benjy, Camille, Tye, Yannick, je n'oublierai jamais nos séances de travail acharné dans les salles de l'Université jusqu'à pas d'heure. Merci à mes camarades d'autres temps Elsa, Etienne, Florian, Fred, Murielle pour leur engagement à une cause juste qui m'a si souvent recentré sur l'essentiel.

Un merci éternel à ma famille¹ qui m'a soutenu inconditionnellement et m'a permis, entre autre, de m'extraire des tâches du quotidien pour me consacrer à mes recherches.

1. et tous mes chats (essentiel)

À Danielle et à ma Maman

Table des matières

Résumé/Abstract	iii
Remerciements	v
Introduction	1
1 Une introduction aux idées de la thèse à travers un exemple de couplage en cinétique chimique	5
1.1 Introduction	5
1.2 Les bases de la méthode de Monte Carlo	7
1.2.1 Rappel de quelques éléments de vocabulaire probabiliste	8
1.2.2 La méthode de Monte Carlo	10
1.2.3 Échantillonnage informatique de variables aléatoires	12
1.3 Description du modèle réactionnel	13
1.3.1 Réaction unique	13
1.3.2 Réactions multiples : le modèle DAEM	14
1.4 Le régime isotherme, $T(t)$ constant	15
1.4.1 Traitement du taux de conversion	15
1.4.2 Modèle d'énergie distribuée : double randomisation	17
1.5 Le régime dynamique, $T(t)$ connue : la nécessité du concept de réactions nulles	18
1.5.1 Lieu de la difficulté	18
1.5.2 Évènements fictifs en cinétique chimique : les réactions nulles	19
1.6 Ouverture sur le couplage avec la thermique : des liens avec le transfert radiatif	22
1.7 Article. A Monte-Carlo Based Strategy to Assess Complex Kinetics : Application of the Null-Reaction Method to DAEM	25
1.7.1 abstract	25
1.7.2 Introduction	25
1.7.3 Computational methods	29
1.7.4 Results and discussion	32
1.7.5 Conclusions	36
1.7.6 Appendix	36
1.7.7 acknowledgement	37
2 Coupler le transfert radiatif à la spectroscopie : les transitions nulles	39
2.1 Introduction	39
2.2 Équation de transport : de Boltzmann à l'équation de transfert radiatif	42
2.2.1 L'équation de Boltzmann : transport et cinétique	42
2.2.2 L'équation de transfert radiatif : Boltzmann pour les photons	47
2.3 Vision probabiliste du transfert radiatif	50
2.3.1 Approches analogue et intégrale du transfert radiatif en Monte Carlo	50
2.3.2 Rappel de notre problématique : estimation statistique d'un flux moyen	54
2.3.3 Formulation statistique de la luminance	57
2.3.4 Les collisions nulles : traitement des milieux hétérogènes	61
2.4 Les bases de la spectroscopie	64

2.4.1	Intensité de raie	65
2.4.2	Profil de raie	65
2.4.3	Troncature des ailes de raies et continuum	70
2.4.4	Les autres sources de continuums	72
2.4.5	L'abandon du modèle raie-par-raie pour certaines molécules et certaines fréquences	74
2.4.6	Les structures de bande	75
2.5	Les transitions nulles pour le couplage	76
2.5.1	Première étape : le choix du collisionneur	76
2.5.2	Ce que nous cherchons à éviter : sommer les contributions de toutes les raies	78
2.5.3	Deuxième étape : remplacer le coefficient d'absorption par l'espérance d'une variable aléatoire W_{spec}	79
2.5.4	Troisième étape : échantillonnage de la variable aléatoire, le concept de W_{spec} en transition nulle	81
2.5.5	Les choix de Mathieu Galtier	83
3	Une proposition d'échantillonnage par importance d'un grand nombre de transitions	87
3.1	Introduction	87
3.2	Principe de la méthode et partitionnement de l'espace	90
3.2.1	Principe de la méthode	90
3.2.2	Partitionnement de la dimension spatiale pour le suivi de chemin en milieux nuageux	91
3.3	Conditions thermodynamiques homogènes	93
3.3.1	Construction de l'arbre	95
3.3.2	Interrogation de l'arbre	101
3.3.3	Résumé de la proposition	103
3.3.4	Résultats en configuration homogène	104
3.4	Conditions thermodynamiques hétérogènes	110
3.4.1	Discussion sur les dépendances thermodynamiques des raies spectrales et leurs majorants	111
3.4.2	Résultats en configuration hétérogène	113
3.5	Résumé du chapitre	114
4	Estimation du forçage radiatif terrestre intégré sur une période climatique	117
4.1	Introduction	117
4.2	Utilisation de données climatiques	120
4.3	Validation sur des profils atmosphériques uniques	121
4.3.1	Présentation de profils atmosphériques typiques	122
4.3.2	Validation de calculs de luminance	123
4.3.3	Validation de calculs de luminance intégrée sur les directions avec un sol réfléchissant	124
4.3.4	Validation de calculs de flux sur des profils typiques	125
4.3.5	Sur l'effet des nuages : validation de calculs de flux	126
4.4	Estimation à l'échelle globale	127
4.4.1	Flux moyen et forçage radiatif du CO_2	127
4.4.2	Invariance des temps de calculs aux domaines d'intégrations	128
4.5	Sensibilité paramétrique et grandeurs climatiques	129
4.5.1	Forçage du CO_2 sur un profil atmosphérique	129
4.5.2	Forçage du CO_2 , CH_4 , H_2O intégrés sur tout le globe pendant une période climatique	131
4.5.3	Invariance des temps de calculs des sensibilités aux domaines d'intégrations	131

5	Vers de nouveaux couplages entre transfert radiatif et spectroscopie	135
5.1	Introduction	135
5.2	Vers d'autres profils de raies	137
5.2.1	Implémentation des profils sub-lorentziens disponibles	138
5.2.2	Couplage avec la cinétique des gaz pour une reconstruction des profils collisionnels (speed-dependant)	139
5.3	Les intensités de raies	141
5.3.1	Les raies spectrales interdépendantes	141
5.3.2	Le hors équilibre thermodynamique local (NLTE)	142
5.4	Transfert radiatif : modèles étendus	143
5.4.1	La polarisation	143
5.4.2	La variation spatiale de l'indice de réfraction	145
	Conclusion et perspectives	149
A	Sensibilités en raie-par-raie dans un milieu purement absorbant	155
B	Équation de transfert radiatif et coefficients d'Einstein	157
B.1	L'interaction rayonnement-gaz dans un modèle à deux niveaux	157
B.1.1	Distribution de Boltzmann	157
B.1.2	Les relations d'Einstein	158
B.2	L'équation de transfert radiatif pour une raie spectrale	159
B.2.1	L'ETR pour un modèle à deux niveaux	159
B.2.2	Ajout de la distribution fréquentielle	161

Introduction

Cette thèse s’ancre dans un contexte climatique où la problématique est de fournir une estimation de référence de l’influence d’un changement de concentration d’un gaz à effet de serre sur une grandeur radiative au sommet de l’atmosphère, grandeur intégrée à l’échelle de toute la Terre et sur une longue période temporelle. Le but du projet ANR MCG-Rad (*Monte Carlo Global Radiative Forcings Computation*) est de répondre à cette problématique en regroupant de nombreux acteurs issus de communautés différentes (informatique, physique, climatique, spectroscopique). Trois thèses ont été lancées autour de ce sujet pour attaquer différents aspects de cette problématique.

La première source de difficulté réside dans la caractérisation de l’absorption de toutes les molécules gazeuses présentes dans l’atmosphère terrestre à toutes les fréquences. Ne serait-ce que pour une fréquence, une position et à un temps donnés, l’absorption est la somme de millions de changements d’états énergétiques possibles de toutes les molécules : les raies spectrales. C’est cette première source de difficulté qui est le sujet de ma thèse : estimer précisément un flux radiatif intégré en tenant compte d’une modélisation fine de toutes les raies spectrales.

Une seconde difficulté porte sur l’étude des nuages qui ont un effet majeur sur le bilan énergétique terrestre. En effet, ils recouvrent une partie importante de l’atmosphère et contribuent à l’absorption du rayonnement ainsi qu’à sa diffusion. De plus, les nuages sont caractérisés par de fortes variations spatiales et leurs effets tridimensionnels sur le rayonnement sont non négligeables. Les travaux de Najda Villefranque [Villefranque, 2019] ont montré qu’il est faisable de prendre en compte un champ nuageux réaliste. Mais, caractériser un tel champ nécessite une quantité de données importantes, d’autant plus que les nuages évoluent en fonction du temps. Comment rendre compte des champs nuageux 3D comme Najda Villefranque l’a proposé mais à l’échelle de toute la planète et pendant une période de cent ans ? C’est le sujet de thèse en cours de Raphael Lebrun du Laboratoire de Météorologie Dynamique (LMD).

En admettant que nous arriverons à proposer un modèle incluant les gaz avec toutes leurs raies d’absorption et les nuages avec leurs structures tridimensionnelles, l’objectif sera ensuite de s’intéresser aux variations de concentration des gaz à effet de serre et à l’impact de ces variations sur le bilan énergétique terrestre. C’est ce que nous nommons un calcul de forçage radiatif : comment varie le flux radiatif intégré au sommet de l’atmosphère lorsque un seul paramètre de la configuration est changé ? Il s’agit d’un problème de sensibilité qui est traité dans la thèse en cours de Nada Mourtaday au LAPLACE, une thèse qui ouvrira aussi plus largement d’autres questions de sensibilités, notamment à la géométrie des nuages.

Dans tous ces travaux, il faut simuler numériquement le transfert de rayonnement, l’intégrer sur toute la Terre, sur toutes les fréquences et pendant une période temporelle d’ordre climatique. Le choix numérique fait est d’utiliser une méthode statistique dite de Monte Carlo connue pour être très adaptée à la gestion des problèmes d’intégrations de dimensions élevées.

Pour ma thèse, face à la question du comment gérer l’absorption du rayonnement résultant d’un grand nombre de raies spectrales dans un algorithme de Monte Carlo, nous disposons du travail fondateur de Mathieu Galtier. Dans sa thèse [Galtier, 2014], il proposait l’idée que l’absorption

totale (la somme des contributions de chaque raie) n'a pas besoin d'être connue en toutes positions. Nous pouvions éviter des phases très lourdes et délicates de pré-calculs, stockages et interpolations des propriétés d'absorption. L'idée était que la somme des absorptions par chaque raie pouvait être remplacée par un échantillonnage statistique des raies, cela se traduisant par de très importants bénéfices calculatoires. Un travail conséquent avait ensuite été entrepris pour que la sélection des raies soit faite de façon physiquement pertinente et informatiquement efficace. Il en résultait un premier algorithme de Monte Carlo suffisamment robuste pour permettre l'initiation du projet. Même si nous n'avions pas réussi à pousser plus loin sa proposition, des calculs de forçage par Monte Carlo auraient toujours pu être réalisés dans le cadre de MCG-Rad, avec un vrai passage à l'échelle sur des données climatiques réalistes. Ce passage à l'échelle était un de mes objectifs. Mais comme une première solution pratique était en place, pendant la présente thèse nous avons aussi la liberté de questionner les choix d'échantillonnage de Mathieu Galtier à la fois physiquement et informatiquement.

Ces réflexions nous ont rapidement conduits à revisiter en profondeur l'ensemble de sa proposition, non pas pour la remettre en cause mais pour tenter de la regarder sous un autre angle. Dans sa thèse, l'échantillonnage des raies était vu comme une méthode numérique permettant de contourner le calcul explicite du modèle d'absorption. Les raies spectrales étaient vues comme des paramètres d'entrée du modèle radiatif. Ici, nous énonçons ce même geste en termes de couplage : le modèle radiatif est couplé à un modèle d'absorption issu de la spectroscopie moléculaire. Les dynamiques de recherches actuelles autour de la question du couplage de différentes physiques au sein d'un même algorithme de Monte Carlo nous ont bien sûr influencés en ce sens. Nos choix sont donc inspirés par exemple du couplage en thermique [Ibarrart, 2020, Tregan, 2020, Ibarrart et al., 2022, Tregan et al., 2022] (couplage entre conduction, convection et rayonnement) ou encore dans les photobioréacteurs [Dauchet, 2012, Gattepaille, 2021] (couplage du rayonnement avec l'électromagnétisme et la photosynthèse). Cette pensée en couplage nous animant constamment, nous avons aussi identifié une question qui semblait très similaire à celle du forçage radiatif en modèle raie-par-raie, mais dans un domaine totalement différent : la cinétique chimique dans un contexte de la pyrolyse de la biomasse. Nous avons aussi suivi cette piste de façon continue, en parallèle de notre recherche principale sur le rayonnement et la spectroscopie.

C'est par cette cinétique chimique que nous ouvrirons le premier chapitre de cette thèse (Chap. 1). Il s'agira de résoudre numériquement une équation cinétique d'une façon très proche de ce que nous faisons en rayonnement pour résoudre l'équation de transfert radiatif (qui est aussi une équation cinétique). Il y aura un parallèle très direct entre l'absorption des photons et la décomposition d'une espèce chimique en une autre. Débuter par la cinétique chimique nous permettra d'annoncer l'idée phare de la thèse : penser le couplage dans une équation de type cinétique par la méthode de Monte Carlo. Le rayonnement sera couplé à la spectroscopie moléculaire, la cinétique réactionnelle sera couplée aux transferts thermiques dans le réacteur.

Comme la chimie reste secondaire dans notre travail, dans ce premier chapitre il n'y aura pas d'exigence d'exhaustivité. Cela nous permettra d'annoncer de manière didactique la vision statistique que nous allons développer pleinement dans le Chap. 2 sur le rayonnement. Ce deuxième chapitre commencera par l'énoncé d'une équation de type cinétique pour le rayonnement : l'équation de transfert radiatif. Nous irons ensuite plus loin dans le formalisme statistique que dans la partie chimie, en nous attachant sur les dimensions spatiales et angulaires de la physique radiative. L'étape suivante sera la description du modèle d'absorption moléculaire que nous utiliserons dans la suite de la thèse. Le transfert radiatif et le modèle d'absorption seront enfin pensés conjointement dans un même geste statistique pour aboutir à la proposition de Mathieu Galtier, proposition vue dans notre thèse en terme de couplage.

Comment ce couplage sera-t-il réalisé ? Il va s'agir d'introduire des événements fictifs qui n'auront aucun effet sur la physique simulée. Ainsi, en rayonnement, aux contributions de l'absorption vont venir s'ajouter des absorptions causées par des molécules fictives. L'absorption totale deviendra

alors plus importante que celle du modèle initial : nous parlerons alors d'un champ majorant. La conséquence en sera qu'il faudra tester statistiquement en certaines positions si une vraie absorption aura lieu ou s'il s'agira d'une absorption fictive causée par les molécules virtuelles que nous aurons ajoutées. C'est dans ce test que s'ouvrira la possibilité d'un couplage qui, en pratique, se traduira par la sélection d'une unique raie spectrale. Le mode de sélection de cette raie spectrale devra être cohérent avec le choix du champ majorant (le nombre de molécules virtuelles ajoutées en chaque point). C'est à cet endroit que nous allons requestionner la proposition de Mathieu Galtier où cette pensée conjointe n'a pas été menée jusqu'à son terme. Il s'agira donc de définir un champ majorant puis d'avoir une proposition d'échantillonnage d'une raie spectrale. Pour cette dernière, nous parlerons de l'échantillonnage d'un très grand ensemble de données fait de manière dite "par importance" où il faudra choisir les raies spectrales qui auront la contribution la plus importante à un temps, une position et une fréquence donnés. Il y a une raison forte pour que le projet MCG-Rad ait été initié avec des chercheurs en informatique de l'IRIT. La proposition de Mathieu Galtier intégrait les contraintes informatiques mais les subtilités de son travail se basaient toutes sur des considérations uniquement physiques. Cela l'a amené à une proposition praticable mais difficile à affiner car le point de départ consistait à regarder de façon indépendante chacune des questions d'échantillonnage de raie à chacune des fréquences : très concrètement, nous parlions d'une infinité de questions d'échantillonnages distinctes puisque avec la méthode de Monte Carlo, l'espace fréquentiel n'est pas discrétisé. La tâche est difficile mais gérer des espaces de données complexes est au cœur du savoir-faire des spécialistes de l'informatique graphique avec lesquels nous avons travaillé. Ce travail commun a produit une nouvelle proposition matérialisée par la construction d'un arbre binaire. Cette proposition est l'objet du Chap. 3.

Dans le Chap. 4, nous montrerons que l'algorithme de Monte Carlo couplant transfert radiatif et spectroscopie moléculaire, combiné avec l'utilisation de cet arbre binaire, permettra d'estimer un flux radiatif intégré sur toute la Terre et pendant une longue période temporelle tout en conservant un modèle très détaillé de l'absorption moléculaire. Nous annonçons même que le temps de calcul sera insensible à l'élargissement des domaines d'intégrations fréquentiel, spatial et temporel. Pour aller vers un calcul pleinement réaliste, il nous faudra pouvoir accéder efficacement aux immenses données climatiques que produisent les modèles de circulation générale atmosphériques actuels. Nous montrerons qu'une stratégie existe et qu'elle est un autre avantage du choix de Monte Carlo : le tirage aléatoire des dates et des latitudes/longitudes peut être fait en amont du reste du calcul et le nombre de colonnes atmosphériques à télécharger est donc une très faible partie des sorties des modèles de climat. Pour terminer, nous avons toujours gardé en mémoire l'idée que nos calculs devaient pouvoir être effectués sur une machine de bureau ou un ordinateur portable et nous verrons que c'est bien ce que nous observons à la fin de cette recherche.

Finalement, l'idée de couplage a toujours été permanente dans les éléments de réflexions de cette thèse. Si nous arrivons à coupler le rayonnement usuel avec le modèle d'absorption raie-par-raie le plus standard, pourrions-nous utiliser la même logique de couplage pour aller vers un modèle plus fin de la spectroscopie ? Pourrions-nous passer à d'autres modèles de transfert radiatif ? C'est l'objectif du dernier chapitre de cette thèse (voir Chap. 5) qui annonce un ensemble de perspectives que nous avons continuellement élaborées au cours de nos recherches.

Chapitre 1

Une introduction aux idées de la thèse à travers un exemple de couplage en cinétique chimique

Sommaire

1.1	Introduction	5
1.2	Les bases de la méthode de Monte Carlo	7
1.2.1	Rappel de quelques éléments de vocabulaire probabiliste	8
1.2.2	La méthode de Monte Carlo	10
1.2.3	Échantillonnage informatique de variables aléatoires	12
1.3	Description du modèle réactionnel	13
1.3.1	Réaction unique	13
1.3.2	Réactions multiples : le modèle DAEM	14
1.4	Le régime isotherme, $T(t)$ constant	15
1.4.1	Traitement du taux de conversion	15
1.4.2	Modèle d'énergie distribuée : double randomisation	17
1.5	Le régime dynamique, $T(t)$ connue : la nécessité du concept de réactions nulles	18
1.5.1	Lieu de la difficulté	18
1.5.2	Évènements fictifs en cinétique chimique : les réactions nulles	19
1.6	Ouverture sur le couplage avec la thermique : des liens avec le transfert radiatif	22
1.7	Article. A Monte-Carlo Based Strategy to Assess Complex Kinetics : Application of the Null-Reaction Method to DAEM	25
1.7.1	abstract	25
1.7.2	Introduction	25
1.7.3	Computational methods	29
1.7.4	Results and discussion	32
1.7.5	Conclusions	36
1.7.6	Appendix	36
1.7.7	acknowledgement	37

1.1 Introduction

Comme nous l'avons déjà énoncé dans le chapitre précédent, notre travail de recherche s'inscrit dans une dynamique large autour des formulations probabilistes des phénoménologies à l'étude, de

leurs traductions algorithmiques dans le cadre de la méthode de Monte Carlo et de leurs implémentations effectives. Un des enjeux importants est de pouvoir assurer la praticabilité dans les situations à haut niveau de complexité (géométrique, temporel, données, etc..) à l'aide des concepts développés en informatique graphique. La proposition que nous défendons dans cette thèse s'appuie sur un ensemble de développements théoriques et pratiques travaillés dans le groupe depuis plus de vingt ans en lien avec la communauté de la synthèse d'images. Nous détaillerons l'ensemble de ces idées au travers des différents chapitres de ce manuscrit. Néanmoins, nous pouvons considérer que l'élément de rupture théorique qui rend possible la proposition présente au cœur de cette thèse est l'idée du couplage par les événements fictifs dans la méthode de Monte Carlo. Le changement de point de vue réalisé au cours des travaux de thèse de Mathieu Galtier et de Guillaume Terrée sur l'idée des événements fictifs a permis d'ouvrir de larges perspectives autour des questions de couplages entre physiques et notamment de rentrer dans le monde du non linéaire par les méthodes de Monte Carlo en espace de chemins. Ainsi le présent chapitre se donne comme objectif principal d'introduire lentement ce concept en utilisant une modélisation plus simple¹ que la théorie du transfert radiatif qui est pourtant le cadre principal de ce travail. Nous resterons dans le cadre de la théorie cinétique mais dans un contexte de chimie réactionnelle.

Pourquoi faire ce choix introductif et amener le lecteur à nous suivre dans une modélisation qui n'est pas strictement celle que nous allons détailler dans la suite du document ?

- Le concept d'évènement fictif dans la méthode de Monte Carlo mérite largement d'être détaché et théorisé au-delà de la physique du transport linéaire qui l'a fait naître. En revisitant profondément ce concept, initialement perçu comme une astuce d'échantillonnage, les perspectives de son usage pour aborder la question du couplage entre différentes phénoménologies physiques sont devenues essentielles pour le groupe dans lequel s'inscrit ce travail [Galtier, 2014, El Hafi et al., 2021, Villefranque et al., 2019, Gattepaille, 2021]. Ainsi, en décalant l'exemple sur une modélisation cinétique quelque peu différente, nous renforçons l'idée que la technique des événements fictifs concerne une pratique large de la méthode de Monte Carlo.
- En travaillant le concept dans cet esprit, cela m'a conduit à rencontrer des chimistes cinéticiens qui se retrouvaient devant une question avec de fortes similarités méthodologiques. En particulier, l'idée de lancer un travail de recherche de long terme à partir de la méthode de Monte Carlo pour aborder les questions de cinétiques chimiques dans un contexte de procédés, ouvre des perspectives enthousiasmantes pour les chimistes. Ainsi, je me suis trouvé en position de mener cette collaboration avec les chimistes avec un double bénéfice : i) une compréhension accrue de mes propres questions du fait du décalage du point de vue en détachant le concept de ma problématique, ii) l'initiation d'un travail nouveau dans le cadre de la cinétique chimique qui semble s'installer durablement et qui a déjà produit un article en cours de révision (Sec. 1.7).
- Le modèle de cinétique chimique dans sa version épurée s'énonce assez simplement et enlève, par rapport au transfert radiatif, une complexité descriptive qui permet de discuter de façon plus didactique les idées centrales des événements fictifs. Ainsi, nous pouvons concentrer la présentation sur l'essentiel du message. Les éléments de base de la méthode de Monte Carlo, utiles au lecteur pour entendre la proposition, se résument alors à peu de choses et seront introduits au préalable.
- En poussant au bout l'exercice de comparaison, nous arrivons à donner un parallèle strict entre les deux actes de modélisation du point de vue de la succession des intégrations emboîtées et de la proximité phénoménologique. Ce constat n'est pas nouveau dans la pratique précédente du

1. Le mot simple peut porter à confusion et laisser sous-entendre qu'un cadre théorique serait plus élémentaire. Ce n'est évidemment pas dans ce sens qu'est utilisé le mot mais plutôt pour désigner le fait qu'une fois l'acte de modélisation abouti, la formulation résultante permet de n'exhiber que la partie d'intérêt au regard de la question didactique qui est l'objectif de ce chapitre

groupe autour de la formulations et des algorithmes Monte Carlo résultants. Par contre sur le terrain de l'usage des évènements fictifs ce n'est finalement que depuis peu de temps que nous sommes capable d'en percevoir le caractère déterminant dans une perspective de couplage.

Le système sur lequel nous allons finalement travailler dans ce chapitre est un réacteur à l'intérieur duquel se déroule un nombre important de réactions chimiques représentant la décomposition d'une quantité de matière donnée. La compréhension du procédé correspondant nécessite de suivre ces réactions chimiques en terme de cinétique réactionnelle pour connaître l'évolution temporelle des concentrations des espèces en présence. Plusieurs questions fondamentales se posent dans ce problème de modélisation cinétique. La première concerne le nombre important de réactions chimiques présentes en parallèle, avec pour chacune une cinétique propre. Dans le modèle que nous allons traiter, le grand nombre de réactions conduit les chimistes à formuler une proposition en terme de distribution continue des constantes réactionnelles. Une fois le travail fait dans cet esprit, la formulation résultant du modèle est assez élémentaire et nous la donnerons comme point de départ au présent exposé. La seconde question concerne le couplage de cette cinétique avec le champ de température dans le système. En effet, chaque coefficient cinétique réactionnel dépend non linéairement de la température du fait de la loi d'Arrhenius. Dans l'idée de résoudre cela dans un seul et même espace de chemin (donc un seul geste Monte Carlo), nous sommes sur une question beaucoup plus difficile sur le plan théorique et calculatoire qui ne sera pas traitée ici. Par contre, étant donné que c'est sur ce terrain que nous pouvons attendre les bénéfices les plus importants, nous en donnerons les éléments en terme de perspective.

Dans la première section de ce chapitre, nous proposons de donner les éléments de base de la méthode de Monte Carlo. Il s'agit de réenoncer de façon succincte les idées de base qui assurent les fondements de la méthode d'un point de vue probabiliste. Notamment l'idée selon laquelle la grandeur d'intérêt doit être formulée comme l'espérance d'une variable aléatoire qui sera estimée par une moyenne sur un échantillon fini de réalisations. Le lecteur familier avec ces notions peut largement ignorer ce passage et basculer sur la section suivante.

La seconde section est le cœur du chapitre. Nous énonçons le modèle dans sa forme mathématique et discutons de son traitement par la méthode de Monte Carlo. C'est à ce stade que nous déploierons le concept d'évènements fictifs dans ce contexte de cinétique chimique. Du point de vue du vocabulaire, nous introduirons pour cela le terme de réactions nulles. Nous montrerons également que le jeu des expressions conduit à une similarité formelle quasi en un pour un entre la proposition de la modélisation complète du réacteur chimique et la question de transfert radiatif que nous abordons dans ce travail. Enfin pour terminer cette partie, nous essaierons de faire comprendre la perspective qui consiste à proposer à terme le couplage de ce modèle cinétique avec un modèle sur l'évolution spatio-temporelle du champ de température (typiquement donnée par une équation de la chaleur advecto-réacto-diffusive).

La troisième section permet au lecteur intéressé de rentrer plus en détail dans le contexte chimique détaillé de notre proposition. Pour ce faire, nous donnons le texte publié qui a fait l'objet d'un travail collectif avec les chimistes du laboratoire RAPSODEE. La lecture de cet article n'est pas un pré-requis pour aborder la suite du manuscrit.

Nous concluons ce chapitre en revenant sur la notion de couplage dans un cas simple.

1.2 Les bases de la méthode de Monte Carlo

La méthode de Monte Carlo attribuée originellement à Ulam, Von Neumann et Métropolis [Metropolis and Ulam, 1949] fut initialement utilisée pour le transport de neutrons, puis plus généralement pour des problèmes en physique des particules. Le nom de la méthode fait référence à "Monaco" connu pour ses nombreux jeux de hasard car elle se base sur des fondements théoriques de statistiques et de probabilités. La méthode de Monte Carlo comporte des avantages certains pour

notre problématique : elle permet la résolution "exacte" de modèles physiques multidimensionnels. Le terme "exact" signifie ici, que pour une grandeur d'intérêt, la méthode fournit un estimateur non biaisé de celle-ci tout en donnant une incertitude statistique associée. C'est pour cela que la méthode de Monte Carlo est souvent considérée comme une méthode de référence dans de nombreuses communautés, comme en transfert radiatif.

Depuis son origine, ce qui se cache sous la dénomination de "méthode de Monte Carlo" a considérablement évolué. Dans la littérature, il est souvent fait référence à la méthode dès lors qu'il est fait usage de générations aléatoires pour évaluer les grandeurs d'intérêts. Il reste néanmoins, dans la pure tradition de la méthode, des communautés assez larges notamment en physique et en mathématique pour qui le calcul de Monte Carlo porte un signifiant très précis : il s'agit d'évaluer une grandeur formulée comme l'espérance d'une variable aléatoire à partir d'une moyenne sur un ensemble de réalisations. C'est résolument dans cette pratique de la méthode de Monte Carlo que nous ancrons notre travail.

Il existe de nombreux ouvrages de référence qui présentent la méthode de Monte Carlo, mais le lecteur intéressé par ces questions pourra trouver une introduction à la méthode pour les physiciens dans l'ouvrage de [James, 2006]. Les quelques paragraphes qui suivent n'ont pas vocation à une quelconque exhaustivité mais servent principalement à introduire le vocabulaire et les concepts élémentaires que nous utiliserons largement dans toute la suite.

1.2.1 Rappel de quelques éléments de vocabulaire probabiliste

1.2.1.1 Variables aléatoires et lois de probabilités

Une variable aléatoire X est une variable qui est associée à une expérience aléatoire. La i -ème réalisation de cette expérience donne une valeur que l'on note x_i et qui appartient à l'univers de X (ensemble des issues possibles) que l'on note \mathcal{D}_X . Cette variable peut être discrète (expérience du lancer d'un dé où les issues sont les valeurs inscrites sur chaque face du dé), ou continue (lancer d'un javelot où les issues possibles sont les distances atteintes par le javelot). Mathématiquement, l'expérience est décrite par une loi de probabilité pour les éléments de l'univers.

Cas discret Soit une variable aléatoire discrète X pouvant prendre un ensemble de valeurs u_i définies sur le domaine \mathcal{D}_X . Nous introduisons un jeu de probabilité discret $p_X(u_i)$ pour chaque valeur u_i tel que :

$$\sum_{i=1}^N p_X(u_i) = 1. \quad (1.1)$$

La variable aléatoire X peut donc se définir par :

$$X : \begin{cases} \mathcal{D}_X = u_{i\{i=1,\dots,n\}} \\ p_X : \begin{cases} \mathcal{D}_X \rightarrow [0; 1] \\ p_X(u_1); \dots; p_X(u_n). \end{cases} \end{cases} \quad (1.2)$$

Cas continu Dans le cas où X est une variable aléatoire continue sur le domaine \mathcal{D}_X (univers) nous introduisons une fonction densité de probabilité $p_X(x)$ telle que :

$$\int_{\mathcal{D}_X} p_X(x) dx = 1. \quad (1.3)$$

Dans ce cas, la variable aléatoire X peut donc se définir par :

$$X : \begin{cases} \mathcal{D}_X \\ P_X : \begin{cases} \mathcal{D}_X \rightarrow \mathbb{R}^+ \\ p_X(x). \end{cases} \end{cases} \quad (1.4)$$

A noter que l'on nomme parfois la fonction densité de probabilité pdf, acronyme anglais pour *probability density function*.

Variable aléatoire définie par une fonction de variables aléatoires : Si \vec{X} est un vecteur de variables aléatoires et f une fonction quelconque :

$$Y = f(\vec{X}) \tag{1.5}$$

est une variable aléatoire.

Nous ne connaissons à ce stade ni l'univers ni la loi de probabilité de Y . Néanmoins, si nous produisons une réalisation du vecteur \vec{X} que nous notons \vec{x}_i alors $y_i = f(\vec{x}_i)$ est une réalisation de Y .

Variations aléatoires parentes (iid) : Deux variables aléatoires X_1 et X_2 sont dites parentes si elles sont indépendantes et identiquement distribuées (iid).

1.2.1.2 Espérance, variance et écart type

Espérance Dans le cas où X est une variable aléatoire discrète :

$$\mathbb{E}(X) = \sum_{i=1}^N P_X(u_i) u_i. \tag{1.6}$$

Dans le cas où X est une variable aléatoire continue :

$$\mathbb{E}(X) = \int_{D_X} p_X(x) x dx. \tag{1.7}$$

Dans le cas où $Y = f(\vec{X})$ (variable aléatoire définie par fonction) :

$$\mathbb{E}(f(Y)) = \int_{D_{\vec{X}}} p_{\vec{X}}(\vec{x}) f(\vec{x}) d\vec{x}. \tag{1.8}$$

Nous pouvons noter que :

$$\begin{aligned} \mathbb{E}(f(Y)) &= f(\mathbb{E}(Y)) \text{ si } f \text{ est linéaire} \\ \mathbb{E}(f(Y)) &\neq f(\mathbb{E}(Y)) \text{ si } f \text{ est non linéaire.} \end{aligned}$$

Variance et écart type Pour une variable aléatoire X , nous définissons la variance :

$$\text{var}(X) = \mathbb{E}(X^2) - \mathbb{E}(X)^2, \tag{1.9}$$

et l'écart type :

$$\sigma(X) = \sqrt{\text{var}(X)}. \tag{1.10}$$

1.2.1.3 Loi des grands nombres

La moyenne d'un nombre infini de réalisations de la variable aléatoire X est égale à son espérance :

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \right) = \mathbb{E}(X). \tag{1.11}$$

Ce que signifie cette propriété est qu'il sera possible d'estimer une espérance à partir d'une moyenne sur un grand nombre de réalisations de la variable aléatoire. Pour formaliser correctement cette idée et notamment pouvoir accéder à une estimation de la variance, nous donnons dans le paragraphe suivant la définition statistique d'un estimateur.

1.2.1.4 Estimateur de l'espérance

Nous appellerons estimateur de l'espérance de la variable aléatoire X , toute variable aléatoire Y dont l'espérance est identique à l'espérance de X . Nous trouvons parfois le vocabulaire d'estimateur non biaisé pour nommer ce type de variable aléatoire. Ce que sous-entend cette dénomination est que nous pourrions définir des estimateurs biaisés, c'est-à-dire des variables aléatoires dont l'espérance n'est pas strictement identique à X mais en est très proche (à un sens qu'il faut définir); le biais est alors la différence de ces espérances.

Par exemple, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, la méthode de Monte Carlo s'appuie sur l'estimateur M défini de la façon suivante :

$$M = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i, \quad (1.12)$$

dans laquelle les X_i sont des variables aléatoires parentes (iid) à X . Il est aisé de montrer que :

$$\mathbb{E}(M) = \mathbb{E}(X). \quad (1.13)$$

1.2.2 La méthode de Monte Carlo

Du point de vue probabiliste, la méthode de Monte Carlo a pour objectif d'estimer une grandeur intégrale (que nous nommons souvent l'observable) en construisant les étapes suivantes :

- reformuler l'observable en l'espérance d'une variable aléatoire $W(X)$,
- produire une réalisation d'un estimateur M de l'espérance de $W(X)$,
- produire une réalisation d'un estimateur V de la variance de l'estimateur M .

Nous explicitons les trois étapes ci-dessous.

1.2.2.1 Reformulation d'une observable en espérance

Considérons une observable A s'écrivant comme l'intégrale sur un domaine \mathcal{D} d'une fonction $f(x)$:

$$A = \int_{\mathcal{D}} f(x) dx. \quad (1.14)$$

Pratiquement, nous transformons l'expression Eq. 1.14 en une espérance en introduisant une fonction $p(x) > 0$ normalisée sur \mathcal{D} :

$$\int_{\mathcal{D}} p(x) dx = 1.$$

Ainsi

$$A = \int_{\mathcal{D}} p(x) \frac{f(x)}{p(x)} dx. \quad (1.15)$$

Nous définissons la variable aléatoire X sur le domaine $\mathcal{D}_X = \mathcal{D}$ de loi $p_X(x) = p(x)$. Nous définissons alors la variable aléatoire W de la façon suivante :

$$W(X) = \frac{f(X)}{p(X)},$$

ce qui permet d'écrire :

$$A = \mathbb{E}(W(X)).$$

1.2.2.2 Estimateur M de l'espérance de $W(X)$ et propriété

Comme nous l'avons déjà énoncé dans les paragraphes précédents, l'estimateur de l'espérance de $W(X)$ est construit de la façon suivante :

$$M = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n W_i, \quad (1.16)$$

dans laquelle les W_i sont des variables aléatoires parentes (iid) à $W(X)$.

Propriété : le théorème central limite établit la convergence en loi de la somme d'une suite de variables aléatoires parentes vers une loi normale. Ainsi, nous pouvons affirmer que lorsque n devient grand, quelle que soit la loi de $W(X)$, la loi de M tend vers une gaussienne centrée sur l'espérance de $W(X)$ et de variance que nous pourrions définir (cf paragraphe suivant).

Un algorithme de Monte Carlo aura **pour premier objectif de produire une réalisation de M** . Si n est suffisamment grand, nous affirmerons que la loi de M est gaussienne. En effet, par expérience, nous observons que la convergence en loi de M est rapide et qu'il est raisonnable de la considérer très vite comme gaussienne.

1.2.2.3 Variance de M et estimateur de cette variance

La variance de M s'écrit simplement de la façon suivante :

$$\text{var}(M) = \text{var} \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n W_i \right). \quad (1.17)$$

Les variables aléatoires W_i étant indépendantes, nous pouvons écrire :

$$\text{var}(M) = \frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^n \text{var}(W_i). \quad (1.18)$$

Ce qui conduit à :

$$\text{var}(M) = \frac{1}{n} \text{var}(W(X)) \quad (1.19)$$

et

$$\sigma(M) = \frac{1}{\sqrt{n}} \sigma(W(X)). \quad (1.20)$$

Nous pouvons montrer simplement que la variable aléatoire V définie ci-dessous est un estimateur de la variance de M :

$$V = \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n W_i^2 - \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n W_i \right)^2 \right). \quad (1.21)$$

Un algorithme de Monte Carlo aura donc pour **deuxième objectif de produire une réalisation de V** . Cette réalisation sera donc un estimateur de la variance de l'estimateur M de l'espérance de $W(X)$. Et comme la variable aléatoire M est distribuée selon une gaussienne, il est possible de définir des intervalles de confiance statistiques à partir de la racine carrée de cette valeur que nous notons $\tilde{\sigma}$. Classiquement, pour chaque intervalle de confiance, la probabilité que la réalisation de M appartienne à cet intervalle (indice de confiance) est donnée par le tableau 1.1.

Intervalle de confiance	Indice de confiance
$[\tilde{A} - 1\tilde{\sigma}; \tilde{A} + 1\tilde{\sigma}]$	68.27%
$[\tilde{A} - 2\tilde{\sigma}; \tilde{A} + 2\tilde{\sigma}]$	95.45%
$[\tilde{A} - 3\tilde{\sigma}; \tilde{A} + 3\tilde{\sigma}]$	99.73%
$[\tilde{A} - 5\tilde{\sigma}; \tilde{A} + 5\tilde{\sigma}]$	99.99994%

TABLE 1.1 – Indice de confiance donnée en fonction de l'intervalle de confiance.

1.2.3 Échantillonnage informatique de variables aléatoires

Dans les paragraphes précédents, nous avons formulé ce qu'est la méthode de Monte Carlo sans jamais évoquer la mise en œuvre informatique pratique. Nous en arrivons au fait qu'un algorithme de Monte Carlo se résume à produire une réalisation de l'estimateur M et une réalisation de l'estimateur V . Étant donné la définition de ces deux estimateurs, il s'agit donc de savoir produire des réalisations de la variable aléatoire $W(X)$, ce qui se résume à savoir échantillonner la variable X de loi p_X .

Sans rentrer à ce stade dans le détail, nous verrons que dans toutes les formalisations qui mènent à un algorithme de Monte Carlo, l'échantillonnage de X selon p_X quelle que soit la dimension de son domaine de définition se ramène à échantillonner successivement des variables aléatoires (dépendantes) de dimension un.

Se pose donc in fine la question de produire une procédure informatique d'échantillonnage d'une variable aléatoire quelconque de dimension un. Cette question est très large et s'explicité sur deux plans distincts :

- la première interrogation concerne la génération d'un "aléa" informatique reproductible. Cette question fait intervenir des considérations mathématiques et informatiques conjointement. Le choix qui a été fait par les communautés concernées depuis l'origine de ces questions est de s'intéresser uniquement à la variable aléatoire canonique R définie par une loi uniforme sur $[0 : 1]$. D'un point de vue mathématique, il existe tout un ensemble de descripteurs qui permet de qualifier une suite de nombres compris entre 0 et 1 au regard de ce que serait une suite aléatoire de réalisations de R . Typiquement, ces critères devront qualifier l'homogénéité, la corrélation et la périodicité de la distribution des nombres à toutes les échelles en tenant compte de leur représentation informatique sur un nombre fini d'octets. Ceci a conduit à de nombreuses propositions de générateurs informatiques associés à la variable aléatoire R (voir par exemple [Matsumoto and Nishimura, 1998]). Chacun de ces générateurs a des propriétés différentes et l'utilisateur doit choisir précautionneusement selon les objectifs en terme de qualité et de temps de calcul. Il n'est pas rare d'avoir des ordres de grandeurs de temps de calculs de génération entre les différents générateurs ; c'est donc souvent un compromis performance/précision que sera amené à faire l'utilisateur.
- la deuxième interrogation concerne désormais la génération de réalisations d'une variable aléatoire quelconque de dimension 1 sachant que nous disposons d'un générateur de réalisations de la variable R . À nouveau, il existe de nombreuses façons de procéder qui ne permettent pas de conclure à une démarche unique. Pour certaines variables aléatoires classiques (gaussiennes, exponentielles, etc.), il est possible de les écrire simplement à partir de variables aléatoires identiquement distribuées à R . Dans d'autres situations, il faudra utiliser des méthodes de rejet qui en général fonctionnent bien s'il n'y a pas de trop grandes variations des densités sur le domaine. Nous verrons dans les paragraphes et chapitres suivants que la méthode des événements fictifs qui est au cœur de la proposition de la thèse prend son origine dans la nécessité de devoir échantillonner une variable aléatoire de loi particulièrement importante dans toutes les descriptions cinétiques.

1.3 Description du modèle réactionnel

Dans cette section, nous donnons une description simple du modèle cinétique avant d'aborder son estimation par la méthode de Monte Carlo. La proposition épurée que nous faisons met en avant la description cinétique formelle du modèle sans détailler la signification physico-chimique des choix de modélisation qui conduisent à ces écritures. Pour plus de détails sur la chimie, nous renvoyons le lecteur à la Sec. 1.7, section constituée par l'article accepté à *Journal of Physical Chemistry* [Nyffenegger-Péré et al., 2023]. Comme nous l'avons déjà précisé, le travail sur ce modèle cinétique permettra de présenter les concepts et représentations physiques que nous utiliserons tout au long de cette thèse.

Le modèle consiste à suivre, au sein d'un réacteur, un ensemble de réactions chimiques avec des cinétiques différentes. La première partie de la section décrit le modèle d'une cinétique réactionnelle unique, la seconde partie précise le modèle de la prise en compte d'un grand nombre de réactions.

1.3.1 Réaction unique

Le modèle que nous détaillons permet de suivre l'évolution de la quantité de matière du réactif par l'intermédiaire de sa masse $m(t)$. L'espèce chimique dont la masse à l'instant initial vaut $m_0(t)$ va disparaître du fait de sa dégradation que l'on modélisera par une cinétique de premier ordre (le taux de disparition est proportionnel à la masse) et pourra apparaître dans le réacteur du fait de termes sources divers que nous notons $m^*(t)$. Typiquement, le terme source peut représenter un ajout continu de l'espèce dans le réacteur selon une dynamique fixée par l'expérimentateur. Il pourrait également représenter l'apport de masse lié à un ensemble de réactions parallèles dont le réactif suivi en serait un produit. Dans ce dernier cas, il faudrait décrire complètement le couplage avec toutes les autres réactions ; nous ne le ferons pas ici.

L'équation résultante s'écrit alors :

$$\frac{dm(t)}{dt} = -k_E [m(t) - m^*(t)]. \quad (1.22)$$

La constante réactionnelle de vitesse de dégradation $k_E \equiv k_E(T(t))$ est décrite par une loi d'Arrhenius :

$$k_E(T(t)) = A_E(T(t)) \exp\left(-\frac{E}{RT(t)}\right), \quad (1.23)$$

E représentant l'énergie d'activation, $A_E(T(t))$ le facteur pré-exponentiel, R la constante des gaz parfaits et $T(t)$ la température dans le réacteur. Cette température est supposée uniforme spatialement dans un réacteur brassé. Néanmoins, en toute généralité, la dynamique de cette température résulte de la configuration du procédé et sa prédiction demanderait de modéliser les transferts thermiques couplés en son sein. Pour introduire progressivement les idées de ce chapitre, les trois sections suivantes seront associées à trois modélisations distinctes de la température : i) La température sera constante dans le temps, ii) la température sera imposée selon une dynamique temporelle prescrite, iii) la température résultera d'un modèle de transferts thermiques couplés.

En général, les chimistes préfèrent utiliser une grandeur adimensionnelle de la masse qui permet de lire directement les résultats en terme de taux de conversion. Typiquement, nous pouvons définir la grandeur :

$$\gamma_E(t) = \frac{m(t) - m_0}{\Delta m_{ref}}. \quad (1.24)$$

L'adimensionnalisation par Δm_{ref} est choisie pour faire sens dans la situation d'étude concernée. Par exemple, dans le cas particulier où $m^*(t) = m^* = cte$ (qui correspond à l'article donné à la fin du chapitre), il est d'usage de choisir :

$$\Delta m_{ref} = m_0 - m^*$$

Pour le propos qui va suivre, nous développerons le cadre formel en toute généralité, c'est-à-dire avec une trajectoire $m^*(t)$ non constante. L'équation d'évolution pour $\gamma_E(t)$ peut s'écrire de façon similaire à celle de $m(t)$:

$$\frac{d\gamma_E(t)}{dt} = -k_E [\gamma_E(t) - \gamma_E^*(t)]. \quad (1.25)$$

En notant t_0 le temps d'observation et t_i l'instant initial, la solution formelle de l'Eq. 1.25 s'exprime aisément sous la forme intégrale suivante :

$$\begin{aligned} \gamma_E(t_0) = & \gamma_E(t_i) \exp\left(-\int_0^{t_0-t_i} k_E(T(t_0-\tau))d\tau\right) \\ & + \int_0^{t_0-t_i} k_E(T(t_0-\tau))\gamma_E^*(t_0-\tau) \exp\left(-\int_0^\tau k_E(T(t_0-\tau'))d\tau'\right) d\tau. \end{aligned} \quad (1.26)$$

Le premier terme représente la dégradation exponentielle dans le temps de la masse présente à la condition initiale $\gamma_E(t_i)$. Le second terme correspond à l'effet du terme source distribué temporellement. La source élémentaire de masse $k_E\gamma_E^*d\tau$ autour d'un instant est atténuée avec le même propagateur exponentiel que la condition initiale, paramétré cette fois-ci par la durée entre le temps d'émission de la source et le temps d'observation.

1.3.2 Réactions multiples : le modèle DAEM

Il s'agit maintenant de s'intéresser à une configuration complexe où un nombre très important de réactions chimiques existent conjointement. De façon générale, dans ces situations, il est très difficile de caractériser chacune d'entre elles. La chauffe rapide (pyrolyse) d'un composé produit d'autres composants qui peuvent être dans des phases liquides, gazeuses ou solides et qui modifient notablement les dynamiques. Soit nous connaissons par l'expérience ou la théorie les constantes de vitesses pour chacune des réactions (chimie détaillée), soit nous faisons des hypothèses simplificatrices qui consistent à regrouper les cinétiques dans un modèle apparent qui postule le continuum réactionnel. Nous nous plaçons résolument, dans ce travail, sur ce second type de modélisation.

Dans la modélisation DAEM (*Distributed Activation Energy Model*) introduit par [Vand, 1943], la grandeur qui est distribuée continument est l'énergie d'activation E . La proposition classique qui consiste à remplacer la vision du grand nombre de réactions simultanées par un point de vue en distribution est souvent pertinente mais ne permet qu'une estimation de l'observable décrite en grandeur moyenne (nous perdons la capacité à suivre une réaction particulière). Nous notons $p_{\mathcal{E}}(E)$ la distribution normalisée des énergies d'activation qui peut donc se lire comme une densité de probabilité sur l'énergie d'activation. Nous avons :

$$\int_0^{+\infty} p_{\mathcal{E}}(E)dE = 1. \quad (1.27)$$

Bien entendu, la difficulté est la modélisation de cette distribution et des paramètres qui la caractérisent. Un choix de distribution commun est une distribution gaussienne :

$$p_{\mathcal{E}}(E) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(E-E_0)^2}{2\sigma^2}\right), \quad (1.28)$$

où la demi-largeur σ et le centrage gaussien E_0 sont fixés selon la nature du réactif. Il est important de mentionner que pour certains processus complexes tels que la pyrolyse, la distribution expérimentale

a tendance à être asymétrique, ce qui conduit à penser que l'utilisation de la distribution gaussienne peut ne pas être réaliste [Cai et al., 2014]. Pour mieux décrire la phénoménologie, une combinaison de distributions gaussiennes peut être utilisée pour représenter de manière appropriée la distribution de la réactivité [Burnham and Braun, 1999, Cai et al., 2014, Wang et al., 2016].

Le taux de conversion moyen au temps t_0 , $\bar{\gamma}(t_0)$ s'écrit simplement :

$$\bar{\gamma}(t_0) = \int_0^{+\infty} p_{\mathcal{E}}(E) \gamma_E(t_0) dE. \quad (1.29)$$

Remarque : il peut d'ores et déjà être noté une similarité descriptive entre le modèle de *taux de conversion moyen* et celui de *transmissivité moyenne* que nous rencontrons en transfert radiatif. Le *taux de conversion* pour une énergie d'activation donnée est l'équivalent de la *transmissivité monochromatique*. Chacune de ces deux grandeurs découle d'une description cinétique (en espace ou en temps) et se caractérise par une décroissance exponentielle. L'intégration sur les *énergies d'activation* est l'équivalent de l'intégration sur les *fréquences* en transfert radiatif. Nous pourrions dès lors tout à fait imaginer des modélisations de l'intégration sur les énergies d'activation équivalentes à ce que l'on fait classiquement en transfert radiatif (typiquement les méthodes K-distributions [Lacis and Oinas, 1991]). Mais ceci n'est pas l'objet du présent propos.

À ce stade, la grandeur que nous proposons de résoudre par la méthode Monte Carlo est donc le taux de conversion moyen au temps t_0 donné par l'équation 1.29. Bien sûr, il est utile d'entendre l'intention dans laquelle s'inscrit ce travail de recherche. L'idée est de mettre en place une proposition méthodologique dont nous percevons qu'elle aura des bénéfices dès lors qu'augmentera la complexité du problème. Nous pensons notamment au fait qu'à terme, la partie couplage avec un modèle de thermique est censée devenir une question de premier plan. L'objectif est de pouvoir englober l'ensemble du couplage dans un seul et même algorithme de Monte Carlo et d'en avoir ainsi tous les bénéfices en terme de capacité au calcul, d'aide à l'analyse ou de calculs rapides de sensibilités paramétriques et géométriques. Il n'en reste pas moins que l'objectif de ce chapitre est de détailler, au-travers des trois paragraphes suivants, les idées de base qui supportent les développements de tous les chapitres à venir.

1.4 Le régime isotherme, $T(t)$ constant

Nous allons maintenant aborder la résolution du modèle précédemment décrit par la méthode de Monte Carlo. Nous commençons par traiter le cas où la température est constante dans le temps (régime qualifié d'isotherme en chimie). La première idée est le geste de probabilisation du taux de conversion $\gamma_E(t)$ en le reformulant comme l'espérance d'une variable aléatoire. Nous verrons ensuite que le taux moyen de conversion $\bar{\gamma}$ s'évalue sans difficulté en emboîtant les espérances : c'est la notion de double randomisation.

Remarque de notations : quand nous rentrons dans le formalisme probabiliste, il est nécessaire de s'astreindre à respecter les règles de nommages pour distinguer les concepts manipulés. En particulier, nous réservons l'usage des lettres majuscules aux variables aléatoires. En parallèle, il est difficile de renoncer aux habitudes de notations des grandeurs qui apparaissent dans les corpus de la physique correspondants. Ainsi E ou T désigneront les grandeurs physiques énergie et température et ne seront pas des variables aléatoires, ce qui complique un peu la lecture des développements. Nous essaierons donc d'être le plus explicite possible quand nous utiliserons une variable aléatoire (que nous écrirons par une lettre grecque majuscule s'il n'est pas possible de faire autrement).

1.4.1 Traitement du taux de conversion

Dans le cas isotherme, le paramètre réactionnel k_E ne dépend que de l'énergie d'activation et est indépendant du temps. Ainsi, pour une énergie donnée, le taux de conversion au temps t_0 , $\gamma_E(t_0)$

s'exprime par :

$$\gamma_E(t_0) = \gamma_E(t_i) \exp(-k_E(t_0 - t_i)) + \int_0^{t_0 - t_i} k_E \exp(-k_E \tau) d\tau \gamma_E^*(t_0 - \tau). \quad (1.30)$$

Pour exprimer l'Eq. 1.30 comme une espérance, nous allons formuler les deux termes de l'Eq. 1.30 comme une intégrale sur $[0 : +\infty]$:

1. Le premier terme est formulé comme une intégrale :

$$\gamma_E(t_i) \exp(-k_E(t_0 - t_i)) = \int_0^{+\infty} k_E \exp(-k_E \tau) d\tau \mathcal{H}(\tau > t_0 - t_i) \gamma_E(t_i). \quad (1.31)$$

2. Le second terme est modifié en changeant la borne supérieure par l'infini :

$$\int_0^{t_0 - t_i} k_E \exp(-k_E \tau) d\tau \gamma_E^*(t_0 - \tau) = \int_0^{+\infty} k_E \exp(-k_E \tau) d\tau \gamma_E^*(t_0 - \tau) \mathcal{H}(\tau < t_0 - t_i). \quad (1.32)$$

La fonction \mathcal{H} est la fonction de Heaviside. Si la condition interne à la fonction est respectée, alors la fonction vaut 1 et dans le cas contraire 0 (cette notation, plutôt que la notation mathématique classique, permet de lire rapidement les expressions formelles).

Finalement, en regroupant les deux termes nous obtenons l'expression :

$$\gamma_E(t_0) = \int_0^{+\infty} k_E \exp(-k_E \tau) d\tau \left[\begin{array}{l} \mathcal{H}(\tau > t_0 - t_i) \gamma_E(t_i) \\ + \mathcal{H}(\tau < t_0 - t_i) \gamma_E^*(t_0 - \tau) \end{array} \right]. \quad (1.33)$$

Le taux de conversion exprimé par l'Eq. 1.33 peut se lire comme l'espérance d'une variable aléatoire. En effet nous avons :

$$\int_0^{+\infty} k_E \exp(-k_E \tau) d\tau = 1. \quad (1.34)$$

Nous pouvons définir la variable aléatoire \mathcal{T} de loi $p_{\mathcal{T}}(\tau) = k_E \exp(-k_E \tau)$ qui permet de définir la variable aléatoire $W_E(\mathcal{T})$:

$$W_E(\mathcal{T}) = \mathcal{H}(\mathcal{T} > t_0 - t_i) \gamma_E(t_i) + \mathcal{H}(\mathcal{T} < t_0 - t_i) \gamma_E^*(t_0 - \mathcal{T}), \quad (1.35)$$

dont l'espérance est la grandeur recherchée :

$$\gamma_E(t_0) = \mathbb{E}(W_E(\mathcal{T})). \quad (1.36)$$

La formulation intégrale en espérance de la grandeur d'intérêt se traduit assez directement en proposition algorithmique. L'algorithme Alg. 1 donne la procédure d'échantillonnage de la variable aléatoire $W_E(\mathcal{T})$. Nous échantillonnons un temps τ selon $p_{\mathcal{T}}(\tau)$, ce qui permet de produire un échantillon de $W_E(\mathcal{T})$. Les valeurs possibles obtenues sont soit la condition initiale soit la source à l'instant correspondant.

Algorithm 1 Algorithme d'échantillonnage de $W_E(\mathcal{T})$ en régime isotherme.

```

1: Échantillonner  $\tau$  selon  $p_{\mathcal{T}}(\tau)$ 
2: if  $\tau > t_0 - t_i$  then
3:    $w_E = \gamma_E(t_i)$ 
4: else
5:    $w_E = \gamma_E^*(t_0 - \tau)$ 
6: end if

```

Comme nous l'avons décrit dans les paragraphes précédents, en générant un ensemble de n échantillons de la variable aléatoire $W_E(\mathcal{T})$, nous pouvons construire, par des moyennes, un estimateur de $\gamma_E(t_0)$ et un estimateur de l'incertitude statistique associée.

1.4.2 Modèle d'énergie distribuée : double randomisation

L'objectif est maintenant d'évaluer le taux de conversion moyen :

$$\bar{\gamma}(t_0) = \int_0^{+\infty} p_{\mathcal{E}}(E) dE \gamma_E(t_0). \quad (1.37)$$

Sans avoir encore défini la variable aléatoire correspondante, nous pouvons tout à fait lire l'Eq. 1.37 comme une espérance car nous avons déjà vu que $p_{\mathcal{E}}(E)$ est une distribution normalisée. Si nous reportons l'Eq. 1.36 dans cette équation, nous obtenons :

$$\bar{\gamma}(t_0) = \int_0^{+\infty} p_{\mathcal{E}}(E) dE \mathbb{E}(W_E(\mathcal{T})). \quad (1.38)$$

Dans cette dernière équation, il est naturel de lire l'emboîtement des espérances. Un point de vue naïf pour évaluer cette expression par Monte Carlo serait de dire : nous générons m échantillons pour l'énergie d'activation, puis, pour chacun de ces échantillons, nous générons n échantillons pour évaluer $\mathbb{E}(W_E(\mathcal{T}))$. Le calcul demanderait donc $m \times n$ échantillons, auquel cas nous retrouverions les problèmes usuels des méthodes déterministes qui s'effondrent sur des domaines d'intégration de grande dimension (ici la dimension est 2, mais il est tout à fait classique de devoir traiter des domaines d'intégration de dimensions quelconques, potentiellement infinies). Bien entendu, ce n'est absolument pas la stratégie de la méthode, et la raison triviale en est que "l'espérance d'une espérance" peut toujours s'écrire comme une espérance sur une unique variable aléatoire. Cette dernière propriété est souvent appelée "double randomisation".

Dans notre cas, la double randomisation se formalise de la façon suivante : nous notons \mathcal{E} la variable aléatoire de loi $p_{\mathcal{E}}(E)$. Nous définissons alors la variable aléatoire $W_{\mathcal{E}}(\mathcal{T})$ comme une fonction des variables aléatoires \mathcal{E} et \mathcal{T} :

$$W_{\mathcal{E}}(\mathcal{T}) = \mathcal{H}(\mathcal{T} > t_0 - t_i) \gamma_{\mathcal{E}}(t_i) + \mathcal{H}(\mathcal{T} < t_0 - t_i) \gamma_{\mathcal{E}}^*(t_0 - \mathcal{T}). \quad (1.39)$$

Ainsi nous pouvons écrire $\bar{\gamma}(t_0)$ comme l'espérance de cette variable aléatoire :

$$\bar{\gamma}(t_0) = \mathbb{E}(W_{\mathcal{E}}(\mathcal{T})). \quad (1.40)$$

L'espérance s'évalue alors classiquement à partir d'une moyenne sur un ensemble de réalisations de la variable aléatoire $W_{\mathcal{E}}(\mathcal{T})$. Étant donnée l'équation 1.39, pour faire une réalisation de $W_{\mathcal{E}}(\mathcal{T})$, il suffit de faire une réalisation de \mathcal{T} et une réalisation de \mathcal{E} et de les combiner fonctionnellement selon l'expression. Ainsi, l'algorithme de Monte Carlo résultant ne nécessite de produire qu'un ensemble d'échantillons d'une nouvelle variable aléatoire. Nous retrouvons une des propriétés essentielles de la méthode qui permet d'attaquer des calculs pour des intégrations sur un espace support de grande dimension.

Pour plus d'explicitations, et toujours dans l'idée que l'algorithme se lit dans la formulation intégrale, nous pouvons écrire la version intégrale de l'équation 1.40 :

$$\bar{\gamma}(t_0) = \int_0^{+\infty} p_{\mathcal{E}}(E) dE \int_0^{+\infty} p_{\mathcal{T}}(\tau) d\tau \left[\begin{array}{l} \mathcal{H}(\tau > t_0 - t_i) \gamma_E(t_i) \\ + \mathcal{H}(\tau < t_0 - t_i) \gamma_E^*(t_0 - \tau) \end{array} \right]. \quad (1.41)$$

Pratiquement, nous échantillonons une énergie d'activation selon $p_{\mathcal{E}}(E)$ puis l'algorithme se poursuit comme à la section précédente pour l'estimation du taux de conversion. L'algorithme pour le taux de conversion moyen est donné par Alg. 2.

Algorithm 2 Algorithme d'échantillonnage de $W_{\mathcal{E}}(\mathcal{T})$ en régime isotherme.

```

1: Échantillonner une énergie selon  $p_{\mathcal{E}}(E)$ 
2: Échantillonner  $\tau$  selon  $p_{\mathcal{T}}(\tau)$ 
3: if  $\tau > t_0 - t_i$  then
4:    $w_E = \gamma_E(t_i)$ 
5: else
6:    $w_E = \gamma_E^*(t_0 - \tau)$ 
7: end if

```

1.5 Le régime dynamique, $T(t)$ connue : la nécessité du concept de réactions nulles

En régime dynamique, la constante de vitesse est dépendante de la température qui cette fois-ci va évoluer au cours du temps. Dans cette section, nous supposons que son évolution est connue à chaque instant t ; la température sera donc décrite par une fonction explicite (rampe de chauffe linéaire ou exponentielle par exemple). Nous rappelons l'expression différentielle correspondante :

$$\frac{d\gamma_E(t)}{dt} = -k_E(T(t)) [\gamma_E(t) - \gamma_E^*(t)]. \quad (1.42)$$

Sous expression intégrale, le taux de conversion est :

$$\gamma_E(t_0) = \gamma_E(t_i) \exp\left(-\int_0^{t_0-t_i} k_E(T(t_0-\tau))d\tau\right) \quad (1.43)$$

$$+ \int_0^{t_0-t_i} k_E(T(t_0-\tau))\gamma_E^*(t_0-\tau) \exp\left(-\int_0^\tau k_E(T(t_0-\tau'))d\tau'\right) d\tau. \quad (1.44)$$

Dans le même esprit que dans la section précédente, nous reformulons l'Eq. 1.44 sous la forme d'une espérance :

$$\gamma_E(t_0) = \int_0^{+\infty} k_E(T(t_0-\tau)) \exp\left(-\int_0^\tau k_E(T(t_0-\tau'))d\tau'\right) d\tau \left[\begin{array}{l} \mathcal{H}(\tau > t_0 - t_i)\gamma_E(t_i) \\ + \mathcal{H}(\tau < t_0 - t_i)\gamma_E^*(t_0 - \tau) \end{array} \right]. \quad (1.45)$$

La grandeur $p_{\mathcal{T}}(\tau) = k_E(T(t_0-\tau)) \exp\left(-\int_0^\tau k_E(T(t_0-\tau'))d\tau'\right)$ est normalisée sur $[0; +\infty[$, ce qui permet de la lire comme une densité de probabilité.

1.5.1 Lieu de la difficulté

Dans le paragraphe précédent consacré à la description de la situation isotherme, nous avons volontairement passé sous silence la question de la capacité à produire une réalisation de la variable aléatoire \mathcal{T} . En pratique pour des variables aléatoires de loi classique, il existe différentes propositions méthodologiques qui conduisent à formuler des algorithmiques robustes et efficaces pour produire les réalisations correspondantes [James, 2006]. Un point de départ incontournable est l'idée selon laquelle nous avons à disposition un générateur de réalisations de la variable aléatoire canonique R (loi uniforme sur $[0 : 1]$) sur lequel nous pouvons nous appuyer. Typiquement, dans le cas du paragraphe précédent (situation isotherme) la variable aléatoire \mathcal{T} de densité $k_E \exp(-k_E\tau)$ s'écrit :

$$\mathcal{T} = -\frac{\ln(R)}{k_E}. \quad (1.46)$$

A partir de cette expression, il est donc aisé de produire des réalisations de la variable aléatoire \mathcal{T} .

Dans le cas non isotherme que nous souhaitons désormais traiter, cette question est beaucoup plus subtile car il n'existe à priori aucune procédure générale qui assure de pouvoir générer simplement et sans biais la variable aléatoire \mathcal{T} de loi $p_{\mathcal{T}}(\tau) = k_E(T(t_0 - \tau)) \exp(-\int_0^\tau k_E(T(t_0 - \tau'))d\tau')$. Ce problème est somme toute assez classique en théorie cinétique puisqu'il concerne toutes les situations où le coefficient d'extinction dépend de la variable descriptive. Nous rencontrerons strictement le même problème en transfert radiatif quand le coefficient d'extinction dépend de la position.

Malgré tout, dans certains cas particuliers, il est possible de trouver des solutions plus ou moins coûteuses ou approchées. Par exemple, il est assez classique de faire le changement de variable suivant :

$$u = f(\tau) = \int_0^\tau k_E(T(t_0 - \tau'))d\tau'. \quad (1.47)$$

En transfert radiatif, l'équivalent de cette grandeur adimensionnelle se nomme l'épaisseur optique. Si nous prenons le temps de définir la variable aléatoire U correspondante à l'épaisseur optique, nous montrerions qu'elle est distribuée sur son intervalle de définition en exponentielle de paramètre unité. Il est donc toujours possible de faire des générations de la variable aléatoire représentant cette grandeur. A partir de là, si nous sommes dans une situation où la fonction k_E est suffisamment simple pour permettre d'explicitier la fonction réciproque f^{-1} (autrement dit τ en fonction de u) définie dans l'équation 1.47, alors nous saurions faire une réalisation de \mathcal{T} . C'est typiquement le cas si la fonction k_E est définie constante par morceaux. Mais dans ce cas (très particulier néanmoins), la procédure pour trouver la valeur de la réalisation de \mathcal{T} à partir d'une réalisation de U connue peut être coûteuse car cela demande de récupérer toute la donnée le long de la trajectoire temporelle (ou spatiale en transfert radiatif).

1.5.2 Évènements fictifs en cinétique chimique : les réactions nulles

Nous allons désormais introduire le concept des évènements fictifs comme une solution générale au problème énoncé ci-dessus. Même s'il s'agit initialement de résoudre une question d'échantillonnage, nous comprendrons progressivement qu'il y a derrière cette idée une portée qui dépasse le cadre originel, notamment en ouvrant la porte à un certain type de couplages entre modèles dans la méthode de Monte Carlo.

Un petit bout d'histoire et de contexte : historiquement, la méthode des évènements fictifs a pris son essor dans trois communautés de physique différentes à la fin des années 1960 : la physique des plasmas, la neutronique et la physique des semi-conducteurs. Cette méthode a ensuite été adoptée dans d'autres champs disciplinaires et référencées sous différentes dénominations : *null-event*, *pseudo-collisions*, *collisions fictives*, *Hole-Tracking*, *Woodcock-Scattering*, *Delta-Scattering*, *Pseudo-Scattering* ou section efficace maximale [Marchuk et al., 1980]. En physique des plasmas, Skullerud [Skullerud, 1968] utilise cette technique pour échantillonner statistiquement un temps de collision de particules chargées. En neutronique, les papiers [Woodcock et al., 1965, Coleman, 1968] introduisent la méthode et sont rapidement repris dans les travaux de [MacMillan, 1967, Spanier, 1970, Androsenko et al., 1991, Brown and Martin, 2003] pour en proposer des implémentations dans divers codes de simulation de transport. Dans la physique des semi-conducteurs, certains modèles ont également donné lieu à des écritures de types équations cinétiques et ont conduit naturellement les auteurs à traiter les hétérogénéités en introduisant des évènements fictifs [Rees, 1968, Boardman et al., 1968]. A partir des années 1985, la physique des gaz raréfiés s'installe dans une pratique courante de la proposition [Koura, 1986, Khisamutdinov and Sidorenko, 1995, Rjasanow and Wagner, 1998]. La méthode est ensuite adaptée à d'autres domaines : radiothérapie médicale [Badal and Badano, 2009, Kawrakow and Fippel, 2000], tomographie [Rehfeld et al., 2008, Wang et al., 1997] depuis le début des années 2000 et synthèse d'images dès 2010.

Mais toutes ces approches statistiques n'ont jamais utilisé une formulation intégrale comme celle proposée par Galtier et al [Galtier, 2014] en transfert radiatif. Ce travail a eu de multiples consé-

quences et a inspiré de nombreuses recherches. Il a d'abord aidé la communauté radiative à traiter les milieux hétérogènes dans des situations impliquant des quantités énormes de données pour décrire les propriétés optiques du milieu. Pour ce faire, il a fallu mettre en place avec les informaticiens de la synthèse d'images des stratégies de grilles accélératrices volumiques [Villefranque et al., 2019]. Depuis, les idées ont diffusé dans les communautés de l'informatique graphique pour leurs propres questions de rendus et sont désormais utilisées couramment dans la production d'images de synthèse pour l'industrie du cinéma [Novák et al., 2014, Kutz et al., 2017a]. Le lecteur intéressé par un discours intégrant cette transversalité de point de vue sur la méthode des collisions nulles pourra se référer au papier de El Hafi et al. [El Hafi et al., 2021].

La proposition : l'idée originelle des événements fictifs est très physique, puisqu'il s'agit d'homogénéiser le milieu par l'ajout de collisionneurs fictifs, c'est-à-dire de collisionneurs qui vont effectivement produire des événements de collisions mais dont la conséquence sera de ne pas changer la trajectoire. Ainsi, le nombre de collisions sur une trajectoire donnée est plus important dans ce nouveau problème, mais comme une proportion de ces événements se traduit par une absence d'effet, il n'y a aucun biais sur les grandeurs calculées. Le bénéfice est important néanmoins car en ayant reconstruit un problème homogène strictement équivalent au problème hétérogène de départ, nous retrouvons toute la capacité à l'échantillonnage des événements de collisions.

Dans notre situation d'étude en cinétique chimique, il n'est pas immédiat de produire une image physique en terme de collisions, du fait même que la construction classique du modèle étudié n'utilise pas ces idées. Nous pourrions néanmoins tout à fait redire de façon non artificielle le modèle physique en des termes collisionnels mais ce n'est pas l'objectif du présent paragraphe. Par contre nous allons simplement garder l'idée que l'hétérogénéité qui nous pose problème peut se compenser en introduisant un majorant de la vitesse de réaction, notée \hat{k}_E . Ce majorant que l'on va poser uniforme dans le temps (nous discuterons du fait que cette contrainte d'uniformité peut se lever partiellement en cas de besoin) peut toujours s'écrire comme la vitesse de réaction auquel nous ajoutons un terme lui-même dépendant du temps :

$$\hat{k}_E = k_{E,n}(t) + k_E(t)$$

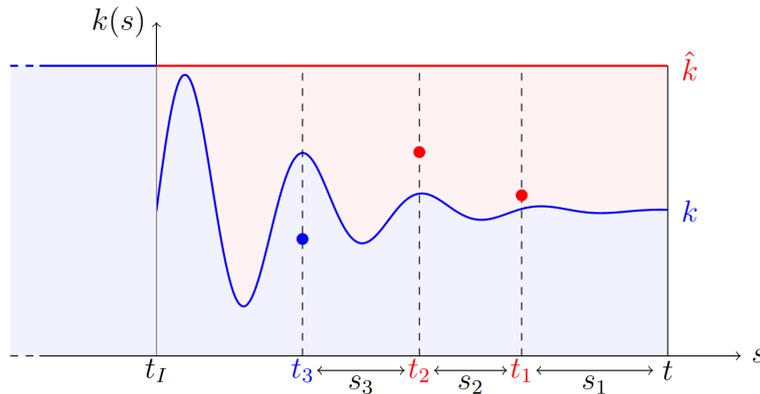


FIGURE 1.1 – Représentation générale du majorant \hat{k} pour une fonction k variant selon s (figure issue de l'article [El Hafi et al., 2021]). Pour chaque point de l'espace, le rapport entre k et \hat{k} définit la probabilité d'un événement réel.

Pour utiliser les événements fictifs, nous introduisons \hat{k}_E directement dans l'équation cinétique différentielle Eq. 1.42 :

$$\frac{d\gamma_E(t)}{dt} = -\hat{k}_E\gamma_E(t) + \hat{k}_E\gamma_E(t) - k_E(t)\gamma_E(t) + k_E(t)\gamma_E^*(t). \quad (1.48)$$

Évidemment la formulation ci-dessus est mathématiquement équivalente à la précédente. Pour aller plus loin, nous reformulons l'Eq. 1.48 afin d'amorcer une première interprétation statistique :

$$\frac{d\gamma_E(t)}{dt} = -\hat{k}_E\gamma_E(t) + \hat{k}_E [P_r(t)\gamma_E^*(t) + P_n(t)\gamma_E(t)], \quad (1.49)$$

avec $P_r(t) = k_E(t)/\hat{k}_E$ et $P_n(t) = 1 - P_r(t) = k_{E,n}(t)/\hat{k}_E$. Si nous continuons le jeu d'écriture, en posant :

$$S(t) = P_r(t)\gamma_E^*(t) + P_n(t)\gamma_E(t), \quad (1.50)$$

nous écrivons l'Eq. 1.48 sous la forme :

$$\frac{d\gamma_E(t)}{dt} = -\hat{k}_E [\gamma_E(t) - S(t)]. \quad (1.51)$$

D'un point de vue interprétatif, nous retrouvons une équation cinétique classique mais cette fois-ci avec un coefficient réactionnel constant. L'hétérogénéité se cache désormais dans le terme source. Comme le coefficient \hat{k}_E est à tout instant plus grand que le véritable coefficient k_E , l'atténuation par le propagateur exponentiel sera plus rapide, mais la source qui est plus grande vient compenser exactement. Nous notons que, dans la source, il y a la fonction $\gamma_E(t)$ elle-même et un terme prescrit, chacun pondéré par un jeu de probabilité. En pratique, cela peut se lire (comme en transfert radiatif pour la source de diffusion et l'émission) comme le fait que la source sera soit le terme prescrit soit un évènement fictif qui "annule l'effet de l'atténuation". Il est utile maintenant de redire tout ça formellement pour se rassurer sur les images que nous avons construites analogiquement.

Comme nous avons vu dans la Sec. 1.4.1, il est possible d'écrire le taux de conversion sous une unique formulation intégrale :

$$\gamma_E(t_0) = \int_0^{+\infty} \hat{k}_E \exp(-\hat{k}_E\tau) d\tau \left[\begin{array}{l} \mathcal{H}(\tau > t_0 - t_i) \times \gamma_E(t_i) \\ + \mathcal{H}(\tau < t_0 - t_i) S_E(t_0 - \tau) \end{array} \right]. \quad (1.52)$$

Finalement explicitons le terme source :

$$\gamma_E(t_0) = \int_0^{+\infty} d\tau p_{\mathcal{T}}(\tau) \left[\begin{array}{l} \mathcal{H}(\tau > t_0 - t_i) \times \gamma_E(t_i) \\ + \mathcal{H}(\tau < t_0 - t_i) \left[\begin{array}{l} P_r(t_0 - \tau)\gamma_E^*(t_0 - \tau) \\ + P_n(t_0 - \tau)\gamma_E(t_0 - \tau) \end{array} \right] \end{array} \right], \quad (1.53)$$

avec $\tau = t_0 - t$ et $p_{\mathcal{T}}(\tau) = \hat{k}_E \exp(-\hat{k}_E\tau)$ (densité de probabilité sur le temps de paramètre constant \hat{k}_E). L'expression pour le taux de conversion moyen devient :

$$\bar{\gamma}(t_0) = \int_0^{+\infty} p_{\mathcal{E}}(E) \int_0^{+\infty} d\tau p_{\mathcal{T}}(\tau) \left[\begin{array}{l} \mathcal{H}(\tau > t_0 - t_i) \times \gamma_E(t_i) \\ + \mathcal{H}(\tau < t_0 - t_i) \left[\begin{array}{l} P_r(t_0 - \tau)\gamma_E^*(t_0 - \tau) \\ + P_n(t_0 - \tau)\gamma_E(t_0 - \tau) \end{array} \right] \end{array} \right]. \quad (1.54)$$

À ce stade nous pouvons faire plusieurs commentaires :

- Le système d'équation 1.53 et 1.54 représente une formulation en équation intégrale de Fredholm du problème de départ. En effet, la fonction γ_E apparaît dans les équations sous le terme intégral. Une façon classique de produire une solution formelle de cette équation est de procéder par la méthode du noyau itéré qui consiste à remplacer systématiquement dans l'intégrale la fonction γ_E par son expression intégrale et ce indéfiniment. Nous obtenons alors une somme d'intégrales emboîtées de dimension croissantes jusqu'à l'infini. Ce développement dit en série de Neumann est convergent dans notre cas du fait des propriétés du noyau intégral. En faisant complètement ce développement, nous pouvons écrire en série infinie (nous n'en donnons pas ici son expression) la nouvelle variable aléatoire $W_{\mathcal{E}}(\mathcal{T})$ dont l'espérance est le taux de conversion moyen dans le cas non-isotherme :

$$\bar{\gamma}(t_0) = \mathbb{E}(W_{\mathcal{E}}(\mathcal{T})). \quad (1.55)$$

- Nous pourrions tout à fait décider de lire l'algorithme à partir de la remarque précédente sur le développement en série de Neumann, mais nous allons plutôt procéder en utilisant le concept de double randomisation. Nous constatons que l'expression 1.54 se lit comme un emboîtement d'espérance : une première espérance sur l'énergie, puis une espérance sur le temps, puis le terme source écrit comme une espérance (avec les probabilités P_r et P_n). Mais cette fois-ci, le processus d'emboîtement des espérances n'est pas terminé car, dans le terme source, il reste l'expression de γ_E ; mais celle-ci étant également écrite comme une espérance, le processus d'emboîtement continue indéfiniment.
- Dès lors que nous avons perçu l'emboîtement infini des espérances, il est possible avec un peu d'habitude de lire directement l'algorithme dans la formulation : nous échantillons une énergie, nous échantillons un temps ; selon la valeur de ce temps nous prenons soit la condition initiale soit nous continuons. Dans le cas où le processus continue, nous échantillons selon (P_r, P_n) pour savoir si nous prenons la source γ_E^* ou si du fait d'un évènement fictif, nous enclenchons sur une nouvelle estimation de γ_E . Le chemin se poursuit et trouve toujours une issue soit à la condition initiale soit sur la source réelle.
- Le choix de la valeur de \hat{k}_E , est d'une grande importance pour cette approche. En effet, à chaque instant d'évaluation de la source, la probabilité d'avoir un évènement fictif est d'autant plus grande que le majorant \hat{k}_E est grand devant k_E . Même si ce choix n'a aucun effet sur l'estimateur de l'espérance et de sa barre d'erreur (car nous pouvons toujours le voir comme une technique d'échantillonnage de la variable aléatoire correspondante), les temps de calculs peuvent être considérablement augmentés. Le nombre d'évènements fictifs (comme dans une méthode de rejet) est quasi directement une mesure du temps de calcul. La difficulté est que le majorant d'une fonction qui varie beaucoup sur son domaine de définition conduit inévitablement à des zones où nous rencontrerons ce problème calculatoire. Il sera alors nécessaire de mettre en place des stratégies adaptées (mais plus subtiles informatiquement) avec typiquement la construction de champs de majorants par morceaux et la capacité à gérer ces champs de façon optimale [Villefranke et al., 2019].

En suivant strictement les remarques précédentes il est assez naturel de proposer l'algorithme 3 qui décrit la procédure d'échantillonnage de $W_{\mathcal{E}}(\mathcal{T})$ d'avancement en régime non-isotherme.

1.6 Ouverture sur le couplage avec la thermique : des liens avec le transfert radiatif

L'utilisation de la méthode des évènements fictifs, qui se traduit en cinétique chimique par l'apparition de "réactions nulles", nous a permis de nous propager dans la dimension temporelle par l'unique connaissance d'un majorant de la constante de vitesse k_E . Une fois que nous avons déterminé statistiquement un évènement de "réaction" à un temps précis, le formalisme se traduit

Algorithm 3 Algorithme d'échantillonnage de $W_{\mathcal{E}}(\mathcal{T})$ en régime non-isotherme.

```

1: Échantillonner une énergie selon  $p_{\mathcal{E}}(E)$ 
2: Échantillonner  $\tau$  selon  $p_{\mathcal{T}}(\tau) = \hat{k}_E \exp(-\hat{k}_E \tau)$ 
3: if  $\tau > t_0 - t_i$  then
4:    $w = \gamma_E(t_i)$ 
5: else
6:   Échantillonner  $r$  selon  $R$  (de loi uniforme sur  $[0 : 1]$ )
7:   if  $(r < P_R(t))$  then
8:      $w = \gamma_E^*(t)$ 
9:   else
10:    goto 2.
11:  end if
12: end if

```

(dans la construction de l'image mentale) par un test pour savoir si la réaction a eu lieu ou non (réaction nulle). C'est uniquement à cet instant que nous avons besoin d'évaluer k_E , contrairement à tout autre type de méthode (par exemple en "épaisseur optique") où il aurait fallu interroger le champ de k_E dans son ensemble.

En partant du constat que finalement, avec cette proposition, il est possible d'avancer temporellement sans connaître le champ de k_E jusqu'au prochain évènement d'interaction ("réaction" ou "collision"), il est intéressant de pousser la logique jusqu'au bout et de considérer cette fois la situation pour laquelle k_E lui-même ne serait pas connu au point mais serait explicité comme l'espérance d'un processus sous-jacent. Si nous n'élaborons pas un peu plus, il est difficile de comprendre comment l'on pourrait déterminer si l'évènement est fictif ou pas par le ratio k_E/\hat{k}_E alors que k_E ne serait lui même pas connu au point ! C'est exactement dans la réponse à cette interrogation que se fonde la proposition de la présente thèse. Pour redire la question avec la pensée couplage : dans quelles conditions pourrions-nous résoudre, par un algorithme de Monte Carlo unique, le problème cinétique de départ couplé à un modèle (potentiellement très compliqué) du coefficient réactionnel k_E sans jamais avoir à évaluer ce dernier ? L'intention d'un tel objectif est bien entendu de bénéficier de la puissance de la méthode de Monte Carlo qui, en n'évaluant jamais aucune grandeur intermédiaire, devient extrêmement performante dans les situations de complexité croissante. Typiquement, dans ce problème de cinétique chimique nous pouvons espérer que le calcul de tout le transfert thermique qui donne la température nécessaire à l'évaluation de k_E pourrait être couplé sans conséquence calculatoire. Dans la proposition que nous allons faire en transfert radiatif dans la suite du manuscrit, il s'agira de coupler au modèle de transfert radiatif à un modèle spectroscopique des coefficients d'absorption, sans que ces derniers ne soient jamais calculés.

Nous affirmons donc que, si la constante réactionnelle de vitesse peut être exprimée comme une espérance, il est possible d'échantillonner un poids correspondant pour estimer si la réaction a eu lieu. Cette affirmation provient du travail qu'a effectué Guillaume Terrée en cinétique des gaz [Terrée, 2015]. Nous en donnons l'articulation dans les développements ci-dessous.

Nous gardons l'hypothèse que la température dans le réacteur est homogène mais nous pourrions tout à fait proposer le même développement pour un champ de température hétérogène dans le réacteur. Nous commençons par supposer que dans la gamme de température considérée, la loi d'Arrhénius pour le coefficient réactionnel peut se linéariser :

$$k_E(T(t)) = \alpha T(t) + \beta. \tag{1.56}$$

Nous supposons également que nous disposons d'un modèle linéaire de transfert thermique couplé (conduction-convection-rayonnement). Les récents travaux de l'équipe ont montré qu'il était

possible d'exprimer, sous l'hypothèse de linéarité du modèle thermique, la température de n'importe quel point de l'espace temps comme l'espérance d'une variable aléatoire [Tregan et al., 2022, Ibarrart et al., 2022] et que cette variable aléatoire peut être échantillonnée par le balayage d'un espace de "chemins thermiques". Ainsi, pour la température dans le réacteur, nous pouvons écrire :

$$T(t) = \mathbb{E}(W_T(t)). \quad (1.57)$$

Puisque le coefficient k_E est une fonction linéaire de T , il est trivial de l'exprimer également comme l'espérance d'une variable aléatoire :

$$k_E(t) = \mathbb{E}(W_{k_E}(t)). \quad (1.58)$$

Pour de plus amples précisions sur la formulation de la thermique sous cet angle statistique, nous renvoyons le lecteur vers les articles déjà cités ou vers les thèses de Jean Marc Trégan [Tregan, 2020], Loris Ibarart [Ibarrart, 2020] ou Léa Penazzi [Penazzi, 2020]. Néanmoins, il est intéressant de préciser comment se feraient les réalisations de la variable aléatoire $W_T(t)$. Le "chemin thermique" démarre à l'instant t du réacteur puis se propage de façon différente selon que ce chemin est en train de décrire un processus diffusif (Brownien), radiatif (Boltzmann) ou convectif (Bruit blanc pour un modèle brassé). La propagation est à la fois spatiale et temporelle (le chemin remonte le temps dans un Monte Carlo adjoint). Le poids du Monte Carlo qui est une réalisation de $W_T(t)$ prend toujours la valeur d'une température de bord ou de condition initiale auquel il faut ajouter les cumuls des termes sources le long du chemin (qui sont nuls dans une situation sans termes sources). Si nous voulions estimer la température ou de façon équivalente le coefficient k_E , nous ferions une moyenne sur un grand nombre de réalisations de chemins (ce qui ne sera justement pas notre cas). La formalisation de cette proposition conduit donc à écrire 1.59 sous la forme suivante :

$$\mathbb{E}(W_T(t)) = \int_{D_C} p_C(c) w_T(c) dc, \quad (1.59)$$

dans lequel \mathcal{C} est la variable aléatoire (de loi p_C) représentant les chemins thermiques et D_C l'espace de définition correspondant. Pour estimer cette espérance, il faut échantillonner un chemin thermique c et calculer le poids sur ce chemin $w(c)$.

Nous pouvons donc réécrire l'expression du terme source donnée par l'équation 1.50 sous la forme :

$$S_E(t) = \frac{\mathbb{E}(W_{k_E}(t))}{\hat{k}_E} \gamma_E^*(t) + \left(1 - \frac{\mathbb{E}(W_{k_E}(t))}{\hat{k}_E}\right) \mathbb{E}(W_E(t)). \quad (1.60)$$

Nous retrouvons à ce stade l'idée selon laquelle il faudrait connaître $\mathbb{E}(W_{k_E}(t))$ chaque fois que nous en avons besoin. Or, c'est bien cela que nous voulons éviter. Pour montrer que cela n'est pas nécessaire nous réécrivons cette équation sous sa forme intégrale :

$$S_E(t) = \int_{D_C} p_C(c) dc \left[\frac{\alpha w_T(c) + b}{\hat{k}_E} \gamma_E^*(t) + \left(1 - \frac{\alpha w_T(c) + b}{\hat{k}_E}\right) \gamma_E(t) \right]. \quad (1.61)$$

L'expression 1.61 confirme le fait que le terme entre crochet se lit comme une espérance sur une variable de Bernoulli dont la probabilité est donnée directement par la valeur de la réalisation! Ainsi, le jeu de probabilité qui permet de choisir entre un évènement fictif ou un évènement vrai change à chaque réalisation. Nous voyons immédiatement qu'il faut faire attention au fait qu'il est maintenant nécessaire d'avoir un majorant \hat{k}_E pour l'ensemble des réalisations et non plus pour l'espérance uniquement. L'algorithme résultant est donné par Alg. 4.

Pour finir, nous rappelons que pour les chapitres suivants, nous mettrons en place une proposition strictement similaire en transfert radiatif : les coefficients d'absorption par les gaz ne seront jamais

Algorithm 4 Algorithme d'échantillonnage de $W_{\mathcal{E}}(\mathcal{T})$ avec un couplage sur le modèle de température

```

1: Échantillonner une énergie selon  $p_{\mathcal{E}}(E)$ 
2: Échantillonner  $\tau$  selon  $p_{\mathcal{T}}(\tau) = \hat{k}_E \exp(-\hat{k}_E \tau)$ 
3: if  $\tau > t_0 - t_i$  then
4:    $w = \gamma_E(t_i)$ 
5: else
6:   Échantillonner une réalisation  $w_T(c)$  du modèle de température selon  $p_{\mathcal{C}}(c)$ 
7:   Échantillonner  $r$  selon  $R$  (de loi uniforme sur  $[0 : 1]$ )
8:   if  $(r < (\alpha w_T(c) + b)/\hat{k}_E)$  then
9:      $w = \gamma_E^*(t)$ 
10:  else
11:    goto 2.
12:  end if
13: end if

```

calculés. Ils seront exprimés comme une espérance à partir d'un modèle spectroscopique; ainsi au final pour une fréquence donnée c'est la contribution d'une seule raie qui sera conservée.

La section suivante est composée par l'article *A Monte-Carlo Based Strategy to Assess Complex Kinetics : Application of the Null-Reaction Method to DAEM* accepté à *Journal of Physical Chemistry*. Celle-ci démontre l'estimation du taux de conversion moyen dans des configurations chimiques réalistes en utilisant le concept de réaction nulle (le couplage avec la température, est là aussi, uniquement une perspective).

1.7 Article. A Monte-Carlo Based Strategy to Assess Complex Kinetics : Application of the Null-Reaction Method to DAEM

1.7.1 abstract

The DAEM (Distributed Activation Energy Model) is widely used in chemical kinetics to statistically describe the occurrence of numerous independent parallel reactions. In this article we suggest a rethink in the context of a Monte Carlo integral formulation to compute the conversion rate at any time without approximation. After introducing the basics of the DAEM, the considered equations (under isothermal and dynamic conditions) are respectively expressed into expected values, which in turn are transcribed into Monte-Carlo algorithms. To describe the temperature dependency of reactions under dynamic conditions, a new concept of null-reaction, inspired from null-event Monte Carlo algorithms, has been introduced. However, only the first-order case is addressed for the dynamic mode due to strong non-linearities. This strategy is then applied to both analytical and experimental density distribution functions of the activation energy. We show that the Monte-Carlo integral formulation is efficient in solving the Distributed Activation Energy Model without approximation and that it is well-adapted, due to the possibility of using any experimental distribution function and any temperature profile. Furthermore, this work is motivated by the need for coupling chemical kinetics and heat transfer in a single Monte-Carlo algorithm.

1.7.2 Introduction

1.7.2.1 DAEM background

The efficient utilization of biomass has never been as critical as it is today, with the need to develop more efficient renewable biomass conversion technologies. For decades, the scientific community has developed numerous chemical models through different approaches to cover a wide range of

complex systems. The development of these chemical kinetic models has made it possible to control the selectivity and kinetics of the reactions.

Pyrolysis of natural polymers is often described by various degradation schemes (reactional patterns) resulting in numerous chemical species. These degradation pathways are in general associated with rates and therefore with reactional models. But the most challenging part remains to capture all the details of a complex and multiphasic process and to develop a detailed kinetic model based on fundamental chemistry. For this reason, lumped species are used when global kinetic models for the pyrolysis of complex fuels are applied. Among the variety of global kinetic models, including single-step, finite and infinite multi-step reactions reviewed by Burnham et al. [Burnham et al., 2015], distributed reactivity models are used. More specifically, the distributed activation energy model (DAEM) has proven to be convenient, [Burnham and Braun, 1999] as it mathematically transcribes a set of independent and parallel reactions of first-order or particular order reactions as a distribution of reactivity expressed by the activation energy distribution, $p_{\mathcal{E}}(E)$.

When it comes to assessing solid-state reactions, it implies tracking the transformation of reactants. In thermal analysis and, more specifically, with the thermogravimetric analysis, the weight loss is measured and the extent of conversion expressed as follows :

$$\alpha(t) = \frac{m_0 - m(t)}{m_0 - m_f} \quad (1.62)$$

where m_0 is the initial mass of the reactant, $m(t)$ is the reactant mass at a specific time, m_f is the final mass of the reactant. The temperature dependence of the kinetic rate, $k_E(t)$, in chemical kinetics is conveniently described by the Arrhenius law as follows :

$$k_E(t) = A_E(T(t)) \exp\left(-\frac{E}{RT(t)}\right) \quad (1.63)$$

where $A_E(T(t))$ is the pre-exponential factor depending on the temperature time evolution $T(t)$, E is the activation energy, and R is the universal gas constant. The reaction rate, $k_E(t)$, can then be parametrized as a function of the kinetic parameters and its dependence on the extent of conversion, $\alpha_E(t)$, by the mathematical reaction model, $f(\alpha(t))$. A wide range of mathematical models for $f(\alpha_E(t))$ exists and its choice depends on the homogeneous and heterogeneous nature of the reaction, on the physical state of reactants and products and on the reaction network. There are three major types of reaction model that can be classified according to their accelerating, decelerating and sigmoidal reaction profiles. Here, the most common example of decelerating models is a reaction-order model [Vyazovkin et al., 2011] : $f(\alpha_E(t)) = \gamma_E(t)^n$ with $\gamma_E(t) = 1 - \alpha_E(t)$ the fraction unreacted and n is the reaction order. The evolution of $\gamma_E(t)$ is controlled by the differential equation Eq 1.64 :

$$\begin{cases} \frac{d\gamma_E(t)}{dt} = -k_E(t) \gamma_E(t)^n \\ \gamma_E(t_i) = \gamma_{i,E} \end{cases} \quad (1.64)$$

The conversion rate at initial time, $t_i = 0$, is equal to the unity. The value of $\gamma_{i,E}$ is equal to one when the reaction starts as none of the mass has been converted.

When conducting a kinetics evaluation, knowledge of the sample temperature is paramount. But this can be difficult to measure because of thermal lag (the temperature difference existing between the sample environment and its bulk). Indeed, thermal transfer resistance can have an important effect on the evaluation of intrinsic kinetic parameters and then appropriate corrections must be made [Lin et al., 2009], such as the temperature profile [Nasfi et al., 2022]. As kinetically controlled isothermal pyrolysis is rarely achieved, linear heating ramps, $\beta = dT(t)/dt$, corresponding to the heat-up phase of the particles, are often considered [Gouws et al., 2022]. The difficulty of integrating the reaction rate will depend on the thermal history and the chosen reactional model. Under

non-isothermal conditions (often called dynamic mode), the integration becomes difficult and does not have an analytical solution [Burnham and Braun, 1999]. When the hypothesis of temperature increasing linearly with time is made, this is a strong assumption, and also, an important starting point to develop the present statistical approach to solve an integral with a minimum of error, whatever the temperature profile.

The idea of coupling a robust chemical kinetic model with a comprehensive heat and mass transfer computational code to model the whole process at a particle level has never been more important, as it could improve any modelling predictions and therefore improve technology efficiency. Perré et al. [Perré et al., 2021] have recently developed a DAE model introducing the heat capacity of the sample; thus, allowing the DAE model to be successfully validated using very different temperature–time profiles. In this study, an approach is suggested to deal with any temperature profile and to open up new perspectives on a possible coupling between the chemical kinetics and heat equations.

DAEM describes infinite independent reactions, where a unique activation energy is given for each reaction. Statistically, we introduce a mean conversion rate, $\bar{\gamma}(t) = 1 - \bar{\alpha}(t)$. This mean conversion rate is a statistical mean over all possible activation energy from the considered system. As there are an infinite number of reactions, the activation energies are distributed over a density probability noted $p_{\mathcal{E}}(E)$. Hence, at a time t_0 the mean conversion rate is the summation of all reaction contributions over the possible range of activation energies :

$$\bar{\gamma}(t_0) = \begin{cases} \int_0^{+\infty} \exp\left(-\int_0^{t_0} k_E(t) dt\right) p_{\mathcal{E}}(E) dE, & n = 1 \\ \int_0^{+\infty} \left[1 - (1-n) \int_0^{t_0} k_E(t) dt\right] \frac{1}{(1-n)} p_{\mathcal{E}}(E) dE, & \\ \forall n \neq 1. & \end{cases} \quad (1.65)$$

where the expression is dependent on the reaction order, n . One can distinguish two regimes. The isothermal mode where the temperature T is to be maintained constant. The non-isothermal configuration where the temperature is time-dependent and so is the reaction rate.

Solving these equations is challenging and requires iterative loops of double integral functions that lead to significant numerical complications [Cai et al., 2014]. Several numerical techniques have been proposed to tackle this problem of double integration, such as Simpson’s 1/3 rule [Günes and Günes, 1999] and trapezoidal rule [Gašparovic et al., 2012] rules, which change the limits of the activation energy integral, or Gauss-Hermite integration [Huang et al., 2017] [Varhegyi et al., 2002]. The double exponential term in the DAEM, which disappears in the isothermal process, is one of the primary sources of the numerical challenges. Please et al. [Please et al., 2003] reviewed the existing approaches to simplify the double exponential term in the non-isothermal pyrolysis of coal. By considering the original statistical nature of DAEM, one can think of using a stochastic method of resolution. Here we propose this approach by estimating the activation energy distribution of the DAEM using a Monte-Carlo integral formulation that has already been widely used in the radiative heat transfer community [Delatorre et al.,].

When referring to Monte-Carlo in chemical kinetics, the most recurrent terminology is KMC (Kinetic Monte-Carlo). The KMC is used to simulate elementary processes for each molecule or each site; then the dynamic changes are modelled by the master equation where the parameters are, for each site, the probability of state change [Gillespie, 1992]. This method requires describing the whole system, and the solving computation time increases according to a probabilistic combination of states at any given time and by a transition rate matrix to determine the switching between states. This probabilistic approach has been used to determine bond formation probabilities and therefore follow species with a large reaction network during thermal degradation [Vinu and Broadbelt, 2012].

Other Monte Carlo algorithms have been used in conjunction with the Boltzmann distribution and percolation equations to describe bond formation, improving the prediction of bond populations during coal pyrolysis [Guo et al., 2021]. More recently, this random number generation tool has been used to randomly generate coordinates of a derivative thermogravimetric curve and directly determine kinetic parameters [Dhaundiyal and Toth, 2020]. By using an asymptotic technique to approximate the solution, the authors unfortunately introduced a bias.

Here we propose another Monte-Carlo approach, which needs no approximation, to solve the DAEM based on integral formulation, as initially proposed by Metropolis and Ulam [Metropolis and Ulam, 1949], who introduced the Monte-Carlo method. This approach, consisting of determining the quantity expressed as a sum or integral will be quoted as the Integral Formulation Monte-Carlo approach in the next sections.

1.7.2.2 The use of fictitious events

The origin of our work was the similarity between Eq 1.65 for the first order and a quantity from the radiative transfer corpus called the mean transmissivity. The mean transmissivity, as for the mean conversion rate, is an averaged quantity, but over the frequency domain. The transmissivity itself describes the attenuation of light along a spatial direction through a material medium. So, a strict parallel has been made between these quantities : one averaged over the activation energy range and the other over the frequency range. Also for each, the quantity of interest is a propagation over the time domain for the conversion rate, and for the transmissivity, over the spatial domain. In both corpuses, a kinetic transport equation describes our problems. That is why it is more intuitive to write the mean conversion rate over the time domain than over temperature : the representation of propagation through the time domain is quite clear and continuous, whereas over the temperature domain it is not. In radiative transfer, a same resolution difficulty appears when the medium is heterogeneous. The mean transmissivity is difficult to solve even statistically. But Galtier et al. [Galtier et al., 2013] introduced, in an integral Monte-Carlo scheme, the null-collision technique which permits the use of Monte-Carlo to solve such equations.

Historically, the method of fictitious events took off in three different physics communities in the late 1960s : plasma physics, neutronics and semiconductor physics. This method was then adopted by other disciplinary fields and is often given different names. In plasma physics, Skullerud [Skullerud, 1968] uses this technique to statistically sample a collision time of charged particles in plasma. This method has strongly influenced the plasma culture [Lin and Bardsley, 1977, Boeuf and Marode, 1982, Heifetz et al., 1982, Andreucci, 1985, Brennan, 1991, Longo, 2002]. The technique is not exclusively called "null collisions", there are several other names : null-event, pseudo-collisions, fictitious collisions, Hole-Tracking, Woodcock-Scattering, Delta-Scattering, Pseudo-Scattering, or maximum cross section by Marchuk [Marchuk et al., 1980]. On the other hand, in neutronics, some authors [Woodcock et al., 1965, Coleman, 1968] introduced the method in this community, followed by the works of others [MacMillan, 1967, Spanier, 1970, Androsenko et al., 1991, Brown and Martin, 2003] who implemented the same method in various simulation codes of neutron transport. Finally, during the same period, other scientists [Rees, 1968, Boardman et al., 1968] used the fictitious events in semiconductor physics. From 1985, application to the dynamics of rarefied gases appeared [Koura, 1986, Khisamutdinov and Sidorenko, 1995, Rjasanow and Wagner, 1998]. The method was adapted to other areas : image synthesis from 2010, or medical radiotherapy [Badal and Badano, 2009, Kawrakow and Fippel, 2000] and tomography [Rehfeld et al., 2008, Wang et al., 1997] from the beginning of the 2000s. But none of these statistical approaches have ever used an integral formulation like that proposed by Galtier in the field of radiative transfer. This work has had multiples consequences and inspired a lot of research. First it helped the radiative community to treat heterogeneous media [Novák et al., 2014, Kutz et al., 2017a]. It is now a reference in this community and even used in the film industry [Kutz et al., 2017b]. Secondly, the null-collision method has found a wide range of applications in physics : cloud rendering [Villefranque et al., 2019], in com-

bustion chambers [Sans et al., 2021] and also in gas kinetics [Terrée et al., 2022]. A null-collision review has been written by El Hafi et al. [El Hafi et al., 2021], providing more details. The fictitious events concept is also used in KMC chemistry for "computational speed-up upon coarse-graining illustrated in adsorption-desorption" in a context of heterogeneous catalysis [Reese et al., 2001, Chatterjee and Vlachos, 2007].

Our objective is to solve the DAEM by taking an integral Monte-Carlo approach using the fictitious events method to solve the non-isothermal configuration. This method introduces a new concept of the null-reaction phenomenon in the chemical kinetics corpus.

1.7.3 Computational methods

As the rate conversion equations Eq 1.65 are emerging from an energy probability distribution, they will be treated as such by the Monte-Carlo integral approach. First, the isothermal case is considered for any reaction order and secondly the dynamic (non-isothermal) mode is considered where the concept of null-reaction is useful. For any condition, the conversion rate at an observation time, t_0 , and for any order, can be written more concisely than Eq 1.65 as follows :

$$\bar{\gamma}(t_0) = \int_0^{+\infty} p_{\mathcal{E}}(E) \gamma_E(t_0) dE \quad (1.66)$$

where the mean conversion, $\bar{\gamma}(t_0)$, is the average of the conversion rate, $\gamma_E(t_0)$, over the activation energy distribution, $p_{\mathcal{E}}(E)$. It can be noted that in the integral Monte-Carlo one estimates the observable, $\bar{\gamma}(t_0)$, at a given time, unlike in the usual approaches using discretization where we evaluate the total field. This expression is mathematically defined as an expected value $\bar{\gamma}(t_0) = \mathbb{E}(W)$. Yet the Monte-Carlo integral method is based on the expected value : if one can express a quantity as an expected value, this quantity can be approximated by the arithmetic mean of a large number of realizations w of the random variable W . Here the Monte-Carlo weight $w = \gamma_E(t_0)$ is obtained by sampling an activation energy according to the distribution function $p_{\mathcal{E}}(E)$. The greater the number of realizations, the more the arithmetic mean converges to the expected value.

Also, all statistical realizations are independent and tends towards a normal distribution according to the central limit theorem. The Gaussian standard deviation is interpreted as the statistical error in our estimation. That is a real advantage of the integral Monte-Carlo approach : one can estimate a quantity with a corresponding errorbar which is inversely proportional to the square root of the realization number. If the number of realizations were infinite, the error term would be zero. Thus, the above equation can be estimated by a Monte-Carlo integral approach.

Several choices are possible for the energy distribution. The only condition is that it must be normalized over the definition space : $\int_0^{+\infty} p_{\mathcal{E}}(E) dE = 1$. These choices rely on the complexity of the kinetics in the presence of homogeneous and/or heterogeneous reactions and on experimental observations. A common distribution choice is a Gaussian distribution (or several) :

$$p_{\mathcal{E}}(E) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(E - E_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1.67)$$

where σ is the standard deviation and E_0 the Gaussian mean, which are fixed in accordance to the nature of the reactant. It is important to mention that for some complex processes such as pyrolysis, the reactivity distribution tends to be asymmetric, and therefore, the use of Gaussian distribution may be not realistic [Cai et al., 2014]. To better describe the thermal behaviour of natural polymers, a combination of Gaussian distribution can be used to appropriately represent the reactivity distribution. As a result, the distribution, $p_{\mathcal{E}}(E)$, can be expressed as a linear combination of different distributions weighted by factors [Burnham and Braun, 1999] [Cai et al., 2014]. A DAEM combining three Gaussian functions has been suggested by Wang et al. [Wang et al., 2016] to describe the concomitant degradation of cellulose, hemicelluloses and lignin. It is important to mention that

the Gaussian distribution is not normalized on the $[0 : +\infty]$ interval. In the following parts, different expressions of $\gamma_E(t_0)$ for both isothermal and dynamic regimes will be used.

1.7.3.1 Isothermal configuration

In the isothermal case, the temperature is time-independent and constant. Thus the reaction rate, k_E , is only dependent on the activation energy and for a given energy, $\gamma_E(t_0)$, which is constant and expressed by :

$$\gamma_E(t_0) = \begin{cases} \exp(-k_E t_0), & n = 1 \\ [1 - (1 - n)k_E t_0]^{1/(1-n)}, & n \neq 1. \end{cases} \quad (1.68)$$

For any reaction order the above expressions are analytical. Hence, the estimation of the mean conversion rate in the isothermal regime for any reaction order is quite straightforward : to obtain a realization one needs to sample an energy according to $p_{\mathcal{E}}(E)$ and inject this value in the above expression according to the reaction order of interest. Directly from the mathematical expression of the mean conversion rate, there is an algorithmic procedure to estimate this value : Alg 5. The

Algorithm 5 Monte-Carlo algorithm for isothermal mode of the DAEM

- 1: Sample a energy from $p_{\mathcal{E}}(E)$
 - 2: **if** $n = 1$ **then**
 - 3: $w = \exp(-k_E t)$
 - 4: **else**
 - 5: $w = [1 - (1 - n)k_E t]^{1/(1-n)}$
 - 6: **end if**
-

isothermal case is fully handled by the Monte-Carlo, whatever the value of reaction order.

1.7.3.2 Dynamic configuration

In the non-isothermal case, the expression (1.65) cannot be treated directly by Monte-Carlo because of the integrals inside the exponential for the first order or to the power of $1/(1 - n)$ for any other order. Indeed, the purpose is to also express $\gamma_E(t_0)$ as an expected value. The propriety $\mathbb{E}(\mathbb{E}(f(X))) = \mathbb{E}(f(X))$ is respected if $f(X)$ is a linear function. If the function is nonlinear, as here with the exponential or to the power $1/(1 - n)$, it will be not possible to write the mean conversion rate as a unique expected value and estimate it by Monte-Carlo. In the following, we only propose a solution for the first order.

In this case, the exponential attenuation of the reaction rate is problematic due to the dependence of the integral on time inside expression 1.65. The objective is to rewrite this expression in such a way that the attenuation of the rate occurs in homogeneous media.

First, we introduce an upper bound of the reaction rate, noted \hat{k}_E , to make the temporal attenuation homogeneous. This term can be expressed as the reaction rate with an additional term : $\hat{k}_E = k_{E,n}(t) + k_E(t)$. The quantity $k_{E,n}(t)$ is a contribution depending on time, which can be interpreted as a possibility of occurrence of null-reactions. For a given activation energy, this corresponds to an upper-bond constant through time (Fig 1.2).

Secondly, we introduce \hat{k}_E directly in the differential kinetic equation (1.64) as an additional attenuation. The conversion rate for only one reaction is expressed for the first order by :

$$\frac{d\gamma_E(t)}{dt} = -\hat{k}_E \gamma_E(t) + \hat{k}_E \gamma_E(t) - k_E(t) \gamma_E(t) + k_E(t) \times 0, \quad (1.69)$$

To express equation Eq 1.64 in a statistical form, we have added a $k_E(t) \times 0$ contribution to use it in the next step of our statistical formulation. One has to consider that the above formulation does not

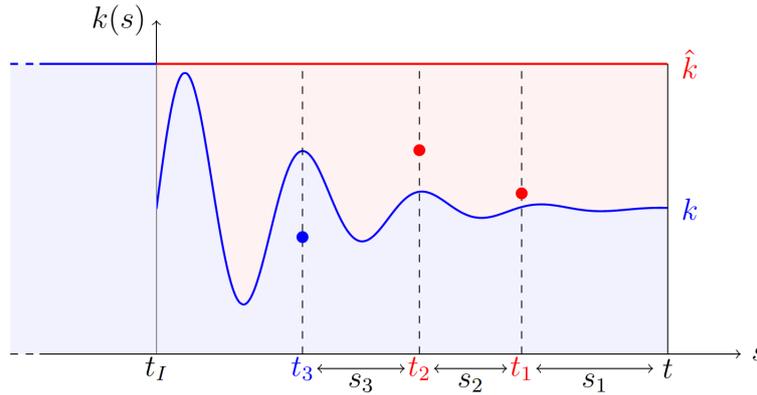


FIGURE 1.2 – Time evolution of the rate constant from the time of observation, t , to the initial time, t_i . The rate constant upper bound, \hat{k} , is represented in red and constant in time for a given activation energy.

change the underlying chemistry. Then, we reformulate Eq 1.69 in order to introduce a statistical view :

$$\frac{d\gamma_E(t)}{dt} = -\hat{k}_E\gamma_E(t) + \hat{k}_E(P_r(t) \times 0 + P_n(t)\gamma_E(t)), \quad (1.70)$$

where $P_r(t) = k_E(t)/\hat{k}_E$ is the probability of occurrence of a real reaction at a time t . The complementary probability, $P_n(t) = 1 - P_r(t) = k_{E,n}(t)/\hat{k}_E$, is interpreted as a null-reaction event which corresponds to an event where the reaction is not happening. Thus, by introducing a supplementary contribution of the reaction, $k_{E,n}(t)$, fictitious reactions are happening. To continue to satisfy the initial rate expression this action must bring no change in the kinetic process ; invoking the principle of null-reaction.

From the differential formulation Eq 1.70, one can write the conversion rate in an integral form as a Fredholm equation (see Appendix 1.7.6.1 for mathematical background) :

$$\gamma_E(t_0) = \int_0^{+\infty} dt p_{\mathcal{T}}(\tau) \left[\begin{array}{l} \mathcal{H}(\tau > t_0 - t_i) \times 1 \\ + \mathcal{H}(\tau < t_0 - t_i) (P_r(t_0 - \tau) \times 0 + P_n(t_0 - \tau)\gamma_E(t_0 - \tau)) \end{array} \right], \quad (1.71)$$

where $p_{\mathcal{T}}(\tau) = \hat{k}_E \exp(-\hat{k}_E\tau)$ is the probability density allowing us to sample a time interval τ . In fact, the integral Monte-Carlo formulation is interpreted as a transport equation through time by starting from the time of observation and going backwards in time. At a time $t_0 - \tau$, the corresponding reaction for the activation energy chosen may happen or not, depending on the value of $k_E(t_0 - \tau)$.

Finally, by introducing the previous expression in the mean conversion rate Eq (1.66), it is now possible to estimate this quantity by Monte-Carlo for the non-isothermal regime at the first order. Practically, as for the isothermal mode, an activation energy is sampled according to $p_{\mathcal{E}}(E)$. Considering a simple activation energy, \hat{k}_E , constant on the time domain, it is feasible to sample a time τ from $p_{\mathcal{T}}(\tau)$. If $\tau > t_0 - t_i$, then the reaction at this activation energy is not occurring and the Monte-Carlo weight retained is one (the Heaviside function assess this condition when $\mathcal{H}(\tau > t_0 - t_i)$). This statement makes sense : if no reaction happens at all, the value will be always one, as will the mean conversion rate, since no mass has been converted. If $\tau < t_0 - t_i$, a reaction may happen. Now, due to null-reaction addition at this time $t_0 - \tau$ a reaction could be real with the discrete probability $P_R(t_0 - \tau)$ or fictive according to $1 - P_R(t_0 - \tau)$. If the reaction is real, the weight is zero : the conversion is complete. On the other hand, if the reaction is fictive, we need to estimate the conversion rate at time $t_0 - \tau$: $\gamma(t_0 - \tau)$. Consequently one needs to re-estimate the equation Eq (1.71). In fact, the use of the null-reaction method allows us to sample a time interval thanks to

the $p_{\mathcal{T}}(\tau)$ distribution by homogenizing the time attenuation. The consequence is the recursivity of the method. As for the isothermal configuration, there is a corresponding algorithmic procedure to estimate this value : Alg 6.

Algorithm 6 Monte-Carlo algorithm for DAEM dynamic mode at order $n = 1$

```

1: Sample a energy from  $p_{\mathcal{E}}(E)$ 
2: Sample a time interval  $\tau$  from  $p_{\mathcal{T}}(\tau)$ 
3: if ( $\tau > t_0 - t_i$ ) then
4:    $w = 1$ 
5: else
6:   pick a random number  $r$ 
7:   if ( $r < P_R(t_0 - \tau)$ ) then
8:      $w = 0$ 
9:   else
10:    goto 2.
11:   end if
12: end if

```

The choice of the upper rate value, \hat{k}_E , is of paramount importance for this approach : it will contribute to CPU time optimization. Indeed, at a time t , the more the upper value of the reaction rate is close to that of the real reaction rate, the more fictive reactions will happen. For each fictive reaction, one needs to compute γ_E , which can be time consuming if too many reactions of this type occur. Hence an appropriate value must be selected for this upper bound : it could be an upper rate over the total time range or one could discretize the time domain in several intervals where, in each part, an upper rate value is defined.

1.7.4 Results and discussion

As a proof of concept we applied our method in both isothermal and dynamic regimes for some practical illustrations². In the following, all the Monte-Carlo simulations (M-C) are compared to discrete numerical approaches for validation. In the following figures, the Monte-Carlo errorbars are 68% confidence intervals.

1.7.4.1 Isothermal mode

The mean conversion rate under isothermal conditions is estimated by Monte-Carlo according to a first order reactional scheme for a given temperature and pre-exponential factor. The activation energy was assumed to be a Gaussian distribution described by a mean energy, E_0 , and the standard deviation as a free parameter. Indeed, the standard deviation has an important impact on the statistical results, as shown in (Fig 1.3) when varying this parameter. The mean conversion rate, $\bar{\gamma}$, is equal to one at the initial time as there has been no mass loss. Through time $\bar{\gamma}$ decreases until reaching zero if enough time is given. The different evolution curves (Fig 1.3) correspond to different Gaussian standard deviation values determined by Cai et al. [Cai et al., 2013] to describe the pyrolysis of lignocellulosic biomass. For a wide standard deviation activation energy distribution, as $\sigma = 30,000 \text{ J/mol}$, the reactivity profile (the Gaussian distribution) is broader and corresponds to the degradation of the complex and heterogeneous lignin structure on a large activation energy range. While narrower distributions (or smaller standard deviation values) between 1,000 and 5,000 J/mol are obtained and used to respectively describe cellulose and hemicelluloses pyrolysis [Cai et al., 2013]. Statistically, the wider the distribution is, the more the sampling probability of activation energies increases, as it is far away from the mean activation energy of the Gaussian, E_0 . This implies a

2. The source code is available online at https://gitlab.com/yanissnp/DAEM_MC. It relies on Star-Engine libraries <https://gitlab.com/meso-star/star-engine>

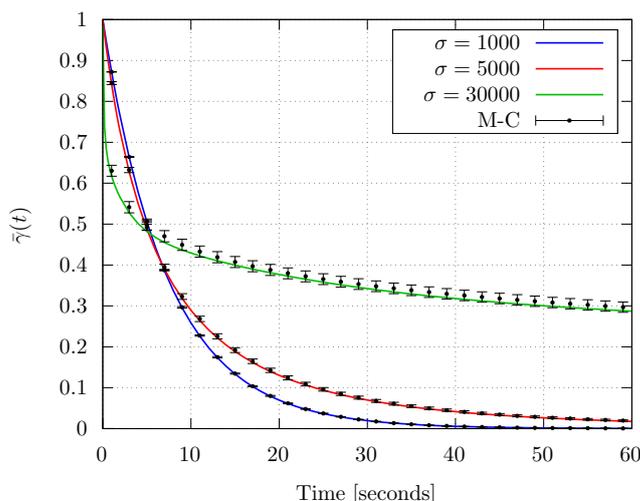


FIGURE 1.3 – The effect of the Gaussian standard deviation on the statistical results against the time. The temperature is fixed at $773K$ and the Gaussian energy distribution is centred at $E_0 = 220$ kJ/mol. The pre-exponential factor has a value of $A = 10^{14}$ s $^{-1}$. The solid lines are computed with a trapezoidal rule to be compared to the Monte-Carlo estimations (M-C).

broader diversity for the Monte-Carlo weight calculation, which results in a slower convergence for a same number of Monte-Carlo realizations. Indeed, as represented in (Fig 1.3), for a same amount of Monte-Carlo realizations, the statistical variance is smaller when the Gaussian standard deviation decreases. Inversely, if it tends to zero, one will sample a unique activation energy, so the weight will always be the same : the Monte-Carlo algorithm is then called "null variance".

For this same configuration, there are no severe difficulties in estimating $\bar{\gamma}$ for several orders of reaction in an isothermal mode ; as shown in (Fig 1.4). A chemical reaction is usually described by an interaction between reacting species at the molecular level and the notion of molecularity is used to account for the number of molecules participating in this reaction, which can be monomolecular, bimolecular or trimolecular. The chemical reaction rate depends on the reactant concentrations and its related power exponent, which is the reaction order. In the presence of complex reactions, therefore with several reactants, the overall reaction order is the sum of the power exponents of the reactants [Logan, 1998]. Thus the Monte-Carlo method captures the dynamics of different reaction orders quite well : no variance is introduced when changing order.

1.7.4.2 Dynamic configuration

In this section, we showed the feasibility of the proposed method under non-isothermal conditions for the first order in typical configurations : one is described by a Gaussian energy distribution and another is a configuration where the energy distribution results from experimental measurements and where the pre-exponential factor depends on the activation energy.

As said, the reaction order different from one is not treated due to the non-linearity of the problem. Also, there is no need to study the influence of the reactional order under dynamic mode as both reaction constant, $k_E(t)$, and reaction model, $f(\alpha_E(t))$, vary simultaneously, giving rise to sigmoidal curves that prevent the determination of the reaction model type.

Analytical distribution of activation energies We considered a furnace at the initial temperature of $443K$ and heated up at a constant ramp (β) of 10 degree per minutes, which is typical of slow pyrolysis conditions. Here, the value of the pre-exponential factor was fixed and the distribution of activation energy was Gaussian. For several values of standard deviation of these Gaussian distributions, the mean conversion reaction rate was computed by Monte-Carlo through time (Fig 1.5).

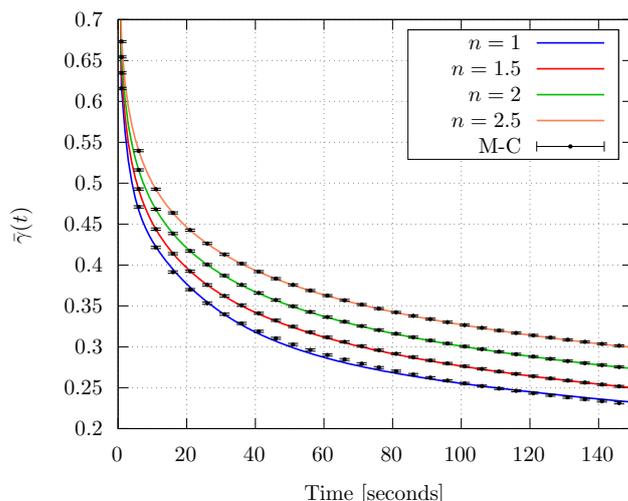


FIGURE 1.4 – The effect of the reaction order, n , on the mean conversion rate evolution under isothermal conditions. The temperature is fixed to 773K and the Gaussian energy distribution is centred on $E_0 = 220$ kJ/mol and the Gaussian standard deviation is fixed to $\sigma = 30,000$. The pre-exponential factor has a value of $A = 10^{14}$ s $^{-1}$. The solid lines are computed with a trapezoidal rule to be compared to the Monte-Carlo estimations (M-C).

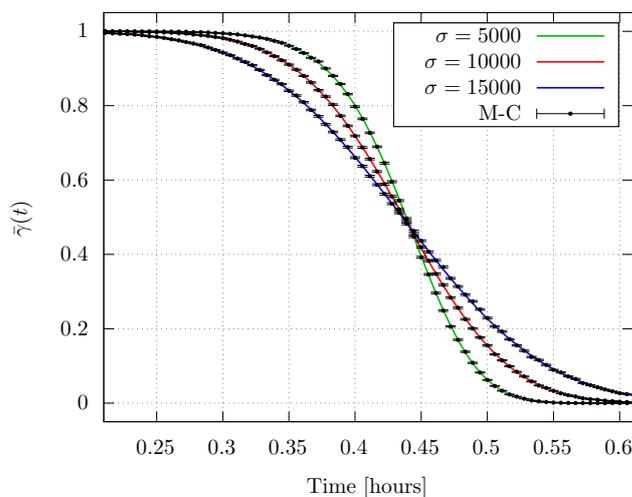


FIGURE 1.5 – Evolution in time of the mean conversion rate for a heating ramp of 10 degree per minute for different Gaussian standard deviation. At $t = 0$ s, the initial temperature is 443K. The activation energy distribution is Gaussian and centered on $E_0 = 220$ kJ/mol. The pre-exponential factor is $A = 10^{14}$ s $^{-1}$. The continuous curve was computed with a Gauss-Hermite quadrature to be compared to the Monte-Carlo estimations.

Contrary to the isothermal mode, the Gaussian standard deviation has no impact on the convergence of the statistical estimator. Indeed, the selected weights are not dependent on this parameter; this was the case for the isothermal configuration. However, for each σ value, the variance significantly increases when the reaction is fast; in other words, when the mean conversion rate starts to notably decrease. The cause is due to the reaction statistics where the weight can take the value of zero or one, when the extent of conversion reaches its maximum value.

Experimental distribution of activations energies Using the integral Monte-Carlo approach, the activation energy sampling does not necessarily require an analytical distribution. It is possible to sample a distribution of activation energy from experimental data. This is an interesting approach

because we are not assuming pre-defined function (as Gaussian(s), Weibull, ...) for the activation energy distribution; in the same way as the free-model or isoconversional kinetic approaches, where no reactional models are assumed in the first place. They allow the determination of apparent kinetic parameters and the accuracy and precision of resulting values depend on the differential or integral character of collected data [Vyazovkin et al., 2011]. However, one needs to use an experimental strategy allowing the control of a pure kinetic regime to obtain it, such as the method proposed by [Miura and Maki, 1998]. Miura proposed a method to retrieve the energy distribution from experimental data, but also to determine a pre-exponential factor depending on the activation energy. Despite concerns related to the use of the Miura-Maki integral method demonstrated by Cai and Li [Cai et al., 2011] the primary objective of Miura and Maki was to determine a true energy distribution from isoconversional analysis that we believe to be an adequate approach as an infinitely sequential reaction model could provide further insights in terms of pyrolysis stages (e.g., degradation scheme) and associated levels of reactivity if heat and mass transfer limitations are adequately removed from datasets. To justify the utility of our method in an experimental context, in the following section we propose to find the same mean conversion rate estimated by Miura from the same experimental energy distribution (Fig 1.7). Furthermore, Miura provided a pre-exponential factor depending on the activation energy from the following expression : $A_E = 10^{15} \exp(0.08(E - 250))$ with E in kJ/mol. The calculation details to sample an energy from a discrete distribution can be found in Appendix 1.7.6.2. The mean conversion rate was estimated by Monte-Carlo with the null-reaction method for the same heating ramp and configuration as that used by Miura et. [Miura and Maki, 1998] (Fig 1.6). To establish a strict comparison, the value was plotted against the temperature.

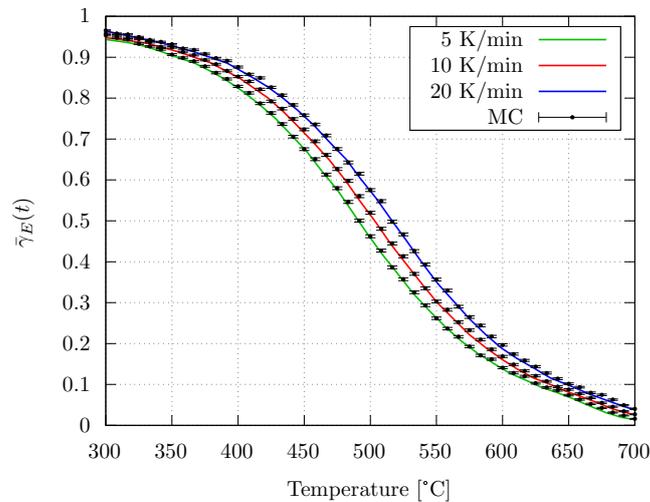


FIGURE 1.6 – Mean conversion rate time evolution for different heating ramps. The Monte-Carlo values (M-C) are compared to Miura’s data (continuous curves) for an initial temperature of 303.15K.

Hence, there are no difficulties in treating an experimental activation energy distribution and its dependence on the pre-exponential factor.

Temperature evolution consideration An interesting fact is that one needs to evaluate the reaction rate, $k_E(t)$, only for testing if a reaction occurs or not, at a time t . There is no need to know the value of $k_E(t)$ for every time location but only t . A direct consequence is that the value needed to determine the reaction rate can be extremely complex and estimated by other models or experimentally measured. For this reason, we can use any form of the pre-exponential factor; and apply the same reasoning on the temperature profile. It is straightforward to use a linear heating ramp as any analytical formulation of temperature. One can use an exponential profile of temperature, which would model in a better way a biomass sample inserted in a furnace pre-heated at fixed

temperature [Nasfi et al., 2022] :

$$T(t) = T_f (1 - \exp(-t/t_c)) + T_0 \quad (1.72)$$

where T_f is the furnace final temperature, T_0 the initial furnace temperature and t_c a characteristic time of temperature evolution.

In radiative transfer, a similar property occurring by the use of fictitious events, the absorption coefficient (equivalent of the kinetic rate in our case), only needs to be known at a given spatial point. If the absorption coefficient is expressed as an expected value, Galtier et al. [Galtier et al., 2016] showed that it is possible to couple the radiative transfer to a spectral model without calculating that coefficient. The same question can be addressed here : is it feasible to couple simultaneously chemical kinetics with a heat transfer model providing the temperature ? In order to achieve this, one need to express the kinetics rate, k_E , as an expected value. The question is open but recent studies [Ibarrart et al., 2018, Penazzi et al., 2019, Tregan et al., 2022, Ibarrart et al., 2022] showed that the temperature could be expressed as an expected value in k_E .

1.7.5 Conclusions

A new method to solve the distributed activation energy model (DAEM) based on the Monte-Carlo integral formulation was developed. This method resolution is inspired by the statistical nature of the model and the proposition made by the radiative transfer community. For the first time, an exact DAEM resolution method with no statistical bias is introduced and each value of the conversion rate has an associated and estimated confidence interval. With this method, any activation energy distribution (analytical or experimental), any function for the pre-exponential factor and any temperature profile (heating ramp or experimental data) can be used and the reaction kinetics assessed.

For future investigations, the coupling of chemical kinetics with a thermal model (such as a heat equation) will be considered. This is a concept that has already been demonstrated in radiation physics by coupling the radiative transfer to the absorption coefficient model [Galtier et al., 2016] while other research coupling heat transfer phenomena is ongoing [Ibarrart et al., 2018, Penazzi et al., 2019, Tregan et al., 2022, Ibarrart et al., 2022].

There are some remaining considerations, such as varying the reaction order from one under dynamic conditions. Recent techniques in non-linear Monte-Carlo could open up some interesting perspectives [Dauchet et al., 2018].

Another outlook could be the sensitivity estimation ; meaning that the derivative of the mean conversion rate according to a parameter (such as the Gaussian standard deviation, or the heating ramp parameter) could be studied. This could be useful for inversion strategies but also to understand the underlying chemistry dependencies. Such an implementation is straightforward, because the Monte-Carlo estimation for a value and these sensitivities have no computational additional cost as they are evaluated in one single algorithm [de Lataillade et al., 2002].

1.7.6 Appendix

1.7.6.1 Differential equation to integral formulation

Introducing a $f(t)$ function depending on the parameter t . This function is attenuated through time according to $k(t)$. By adding an additional term from a fictitious event :

$$\begin{cases} \frac{df(t)}{dt} = -k(t)f(t) = -\hat{k}f(t) + \hat{k}S(t) \\ f(t_i) = f_I \end{cases} \quad (1.73)$$

with

$$S(t) = \frac{1}{\hat{k}} \left(-k(t)f(t) + \hat{k}f(t) \right) \quad (1.74)$$

$$= \left(1 - \frac{k(t)}{\hat{k}} \right) f(t) \quad (1.75)$$

A solution of 1.73 is :

$$f(t) = f_I \exp \left(-\hat{k}(t - t_i) \right) + \int_0^{t-t_i} \hat{k} \exp \left(-\hat{k}\tau \right) S(t - \tau) d\tau \quad (1.76)$$

As :

$$\begin{cases} \int_0^{t-t_i} \hat{k} \exp \left(-\hat{k}\tau \right) d\tau S(t - \tau) \\ = \int_0^{+\infty} \hat{k} \exp \left(-\hat{k}\tau \right) S(t - \tau) \mathcal{H}(\tau < t - t_i) d\tau \\ \exp \left(-\hat{k}(t - t_i) \right) = \int_0^{+\infty} \hat{k} \exp \left(-\hat{k}\tau \right) \mathcal{H}(\tau > t - t_i) d\tau, \end{cases} \quad (1.77)$$

$f(t)$ can be writing in an integral form :

$$f(t) = \int_0^{+\infty} \hat{k} \exp \left(-\hat{k}\tau \right) d\tau \left[\begin{array}{l} \mathcal{H}(\tau > t - t_i) \times f_I \\ + \mathcal{H}(\tau < t - t_i) S(t - \tau) \end{array} \right],$$

By substituting the source term :

$$f(t) = \int_0^{+\infty} \hat{k} \exp \left(-\hat{k}\tau \right) d\tau \left[\begin{array}{l} \mathcal{H}(\tau > t - t_i) \times f_I \\ + \mathcal{H}(\tau < t - t_i) \left(1 - \frac{k(t - \tau)}{\hat{k}} \right) f(t - \tau) \end{array} \right],$$

One can introduce the complementary probability of $\left(1 - \frac{k(t - \tau)}{\hat{k}} \right)$ to express $f(t)$ as an expected value :

$$f(t) = \int_0^{+\infty} \hat{k} \exp \left(-\hat{k}\tau \right) d\tau \left[\begin{array}{l} \mathcal{H}(\tau > t - t_i) \times f_I \\ + \mathcal{H}(\tau < t - t_i) \left[\begin{array}{l} \frac{k(t - \tau)}{\hat{k}} \times 0 \\ + \left(1 - \frac{k(t - \tau)}{\hat{k}} \right) f(t - \tau) \end{array} \right] \end{array} \right],$$

1.7.6.2 Energy sampling from a distribution

In our configuration, a simple numerical method exists to sample an energy of activation from a Gaussian distribution. Otherwise see inverse Cumulative Density Function (CDF) method [Dunn and Shultis, 2022]. When dealing with the Miura energy distribution [Miura and Maki, 1998], an activation energy is sampled from the CDF. In Fig 1.7, the blue curve represents the Miura energy distribution and the red curve the corresponding CDF (which varies between zero and one).

1.7.7 acknowledgement

The authors acknowledge the French Scientific Programs MOPGA (reference ANR-18-MPGA-0013) managed by the National Research Agency and financially supported by the "Investissements d'Avenir" and Region Occitanie (18016004), the ASTORIA project (reference ANR-18-CE05-0015), the MCG-Rad project (reference ANR-18-CE46-0012) and from the French Minister of Higher Education, Research and Innovation for the PhD scholarship of the first author. We are sincerely grateful to Vincent Eymet (Mésio-Star) and Jacques Gautrais (CRCA) for their scientific advices.

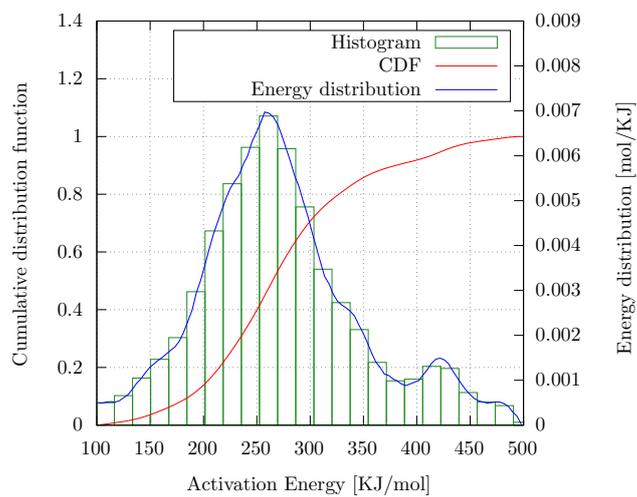


FIGURE 1.7 – Representation of the activation energy distribution from Miura and its corresponding CDF.

Chapitre 2

Coupler le transfert radiatif à la spectroscopie : les transitions nulles

Sommaire

2.1	Introduction	39
2.2	Équation de transport : de Boltzmann à l'équation de transfert radiatif	42
2.2.1	L'équation de Boltzmann : transport et cinétique	42
2.2.2	L'équation de transfert radiatif : Boltzmann pour les photons	47
2.3	Vision probabiliste du transfert radiatif	50
2.3.1	Approches analogue et intégrale du transfert radiatif en Monte Carlo	50
2.3.2	Rappel de notre problématique : estimation statistique d'un flux moyen	54
2.3.3	Formulation statistique de la luminance	57
2.3.4	Les collisions nulles : traitement des milieux hétérogènes	61
2.4	Les bases de la spectroscopie	64
2.4.1	Intensité de raie	65
2.4.2	Profil de raie	65
2.4.3	Troncature des ailes de raies et continuum	70
2.4.4	Les autres sources de continuums	72
2.4.5	L'abandon du modèle raie-par-raie pour certaines molécules et certaines fréquences	74
2.4.6	Les structures de bande	75
2.5	Les transitions nulles pour le couplage	76
2.5.1	Première étape : le choix du collisionneur	76
2.5.2	Ce que nous cherchons à éviter : sommer les contributions de toutes les raies	78
2.5.3	Deuxième étape : remplacer le coefficient d'absorption par l'espérance d'une variable aléatoire W_{spec}	79
2.5.4	Troisième étape : échantillonnage de la variable aléatoire, le concept de W_{spec} en transition nulle	81
2.5.5	Les choix de Mathieu Galtier	83

2.1 Introduction

L'étude de grandeurs énergétiques radiatives intégrées pour les analyses climatiques nécessite un cadre théorique physique pour la modélisation du rayonnement. Nous adoptons une vision mésoscopique où le rayonnement est porté par des photons, chacun étant décrit par une position, une direction et une énergie. Ces photons subissent des interactions : avec le milieu atmosphérique (notamment par l'absorption et la diffusion) et avec le sol (réflectivité du sol, des bâtiments, de la flore,

etc). Dans cette description mésoscopique, nous travaillons une vision du transport où nous suivons la propagation des photons dans le milieu le long de trajectoires. Pour ce faire, nous nous baserons ici autant que possible sur les images physiques du transport telles qu'introduites par Boltzmann à la fin du XIX^e siècle. Cela nous conduira à un premier énoncé du transfert radiatif, qui impliquera des phénomènes de diffusion, de réflectivité aux surfaces et d'absorption dont nous commencerons par proposer un premier niveau de description sans chercher à mettre l'accent ni sur la justification de certaines démonstrations ni sur l'approfondissement des images physiques impliquant la cinétique du gaz atmosphérique. Le lecteur voulant plus d'éléments pourra s'orienter vers les ouvrages de [Howell et al., 2020, Goody, 1964, Chandrasekhar, 1960] pour une description du transfert radiatif et de [Cercignani, 1988] pour la cinétique des gaz. Certains de ces éléments seront repris beaucoup plus en détail au Chap. 5 lorsque nous discuterons le champ des extensions possibles de notre travail, notamment en direction d'une spectroscopie moléculaire plus détaillée.

Ce chapitre commencera donc par une première partie (Sec. 2.2) qui sera pour l'essentiel un rappel de la physique du rayonnement, puis dans une seconde partie, nous montrerons comment estimer des grandeurs radiatives par Monte Carlo dans des configurations homogènes puis hétérogènes (Sec. 2.3). Par rapport à la présentation de la méthode de Monte Carlo du chapitre précédent qui était avant tout tournée vers des dynamiques temporelles (celle de la cinétique chimique), ici nous concentrerons la description sur la question du transport avec la réalisation de trajectoires de diffusions et de réflexions multiples depuis l'émission d'un photon jusqu'à son absorption. La question sera donc spatio-temporelle. Nous aborderons aussi le travail de formulation intégrale qui est aujourd'hui associé de façon presque systématique à ces simulations de trajectoires. Pour le traitement des milieux hétérogènes nous introduirons une idée qui sera essentielle pour la suite : la notion de collision nulle (Sec. 2.3.4). Il s'agit d'introduire des événements fictifs, exactement comme nous l'avons fait en cinétique chimique (les réactions nulles), mais ici ces événements fictifs seront spatialisés (un champ de collisionneurs fictifs), et bien sûr nous ferons suivre la description intégrale associée. Cette description intégrale est celle qui a permis la revisite que Mathieu Galtier a proposée dans [Galtier, 2014] et qui a initié un important travail à l'interface entre physique radiative et informatique graphique [Novák et al., 2014, Kutz et al., 2017a]. Nous ne parlerons pas encore ici d'informatique mais en abordant les collisions nulles sous cet angle, nous préparons le chapitre suivant qui lui se concentrera sur cette notion.

À ce stade, rien n'aura été dit concernant les propriétés de diffusion de l'atmosphère terrestre et de réflexion du sol : les modèles que nous utiliserons seront décrits brièvement lors de la présentation des résultats numériques du Chap. 4. Il en sera de même pour l'absorption par les nuages et les aérosols. Par contre, l'absorption par les gaz fera l'objet d'une section approfondie dès le présent chapitre (Sec. 2.4).

Dans l'équation de transfert radiatif (ETR), dont l'observable est le champ de luminance, le phénomène d'absorption apparaît à travers le coefficient d'absorption. En atmosphère terrestre, l'absorption résulte de la contribution de toutes les espèces en présence : les gaz, les nuages (gouttes d'eau ou cristaux), les aérosols (CFC, nuages de poussières, ...). Selon l'espèce considérée, l'absorption est décrite par des corpus variés (électromagnétisme, mécanique quantique, etc), tous faisant intervenir une section efficace. Lorsque nous nous attarderons sur l'absorption gazeuse, le modèle de la section efficace rendra compte du fait que les spectres d'absorption (i.e. la façon avec laquelle le coefficient d'absorption dépend de la fréquence) sont des spectres de raies : l'absorption peut être très forte à des endroits précis du spectre (au centre des raies) et beaucoup plus faible en dehors (en aile de raie). En admettant que les états des molécules atmosphériques sont distribués selon la statistique de Boltzmann, nous disposerons d'un modèle de ces raies d'absorption en lien avec le passage de la molécule d'un état donné (avec une énergie donnée) à un autre état (d'énergie plus élevée). Cette idée est proprement quantique puisqu'elle stipule que les niveaux énergétiques accessibles sont quantifiés et que c'est cette quantification qui explique que les photons peuvent être absorbés efficacement lorsque leur énergie est de l'ordre de la différence d'énergie entre deux états moléculaires.

Nous parlons de transition. Chaque raie d'absorption est vue comme le reflet d'une des transitions possibles. Cette modélisation en transition est cruciale pour quiconque utilise des modèles de transfert radiatif dans les gaz. Bien qu'il existe des modèles approximatifs pour décrire l'absorption gazeuse sans rentrer dans cette physique quantique moléculaire, il y a des enjeux énormes à tenter d'utiliser des modèles d'absorption détaillés pour décrire le milieu atmosphérique, surtout lorsqu'il s'agit comme dans notre cas de travailler au développement de méthodes de référence pour la prédiction numérique du champ de rayonnement. Nous décrivons ici le modèle le plus utilisé aujourd'hui dans ce type de contexte. C'est avec ce modèle de raie déjà très détaillé que nous mènerons l'ensemble de notre étude et nous ne reviendrons sur ces modèles de raie qu'au Chap. 5 pour discuter de la possibilité d'étendre notre approche à des modèles spectroscopiques plus avancés (en pensant alors à des besoins d'observation plus fins, des études en haute atmosphère, ou d'autres applications en planétologie et en combustion).

Nous terminerons alors ce chapitre (Sec. 2.5) en donnant l'ensemble de la proposition faite par Mathieu Galtier dans un article qu'il a écrit à la suite de son article sur le concept de collision nulle ([Galtier et al., 2016] publié à la suite de [Galtier et al., 2013]). Historiquement, dans la littérature sur la méthode de Monte Carlo, les collisions nulles n'étaient pensées que comme une astuce permettant de gérer les hétérogénéités du coefficient d'absorption sans introduire d'étape numérique de discrétisation. Comme nous l'avons déjà dit, la première phase du travail de Mathieu Galtier a ouvert un champ de réflexion en termes de formulation intégrale (des formulations intégrales vues comme des traductions rigoureuses des algorithmes à collision nulle). Mais dans ce travail de formulation intégrale, Mathieu Galtier a aussi vu que le fait d'introduire des collisions nulles ne permettait pas seulement de gérer des coefficients d'absorptions hétérogènes, mais qu'il était aussi possible d'intégrer un modèle en raie d'absorption au cœur du Monte Carlo lui-même : les calculs associés à la spectroscopie de raie étaient menés au sein du même algorithme, par opposition à des algorithmes de Monte Carlo utilisant des spectres de raies précalculés. Dans la proposition de Mathieu Galtier, il y a un seul algorithme de Monte Carlo pour le transfert radiatif et la spectroscopie.

Dans l'esprit du chapitre précédent, lors de la restitution du travail de Mathieu Galtier, nous allons ici faire l'effort d'énoncer l'idée en des termes assez différents des siens. Les formulations intégrales auront moins d'importance, et surtout elles ne viendront que dans une seconde phase, après un énoncé qui portera sur le couplage entre le transfert radiatif et la spectroscopie. Il ne s'agira que d'un effort de redite : aucune proposition algorithmique nouvelle ne sera faite. Mais cette redite est au cœur du présent travail. A la fin de ce chapitre, les algorithmes que nous aurons décrits seront exactement ceux auxquels Mathieu Galtier aboutissait à la fin de son article [Galtier et al., 2016] mais nous aurons inscrit sa proposition dans un cadre de modélisation plus large, avec d'une part des résonances possibles en dehors de la seule physique radiative (ce travail a notamment toujours été pensé en lien avec les recherches de l'Institut Pascal sur la photosynthèse artificielle) et avec d'autre part des pistes de réflexion pour un couplage du rayonnement avec une cinétique plus avancée pour la modélisation du gaz moléculaire et de la distribution de ses états (Chap. 5).

En résumé, l'objectif de ce chapitre est :

1. de donner les éléments de la physique du transport pour arriver à une formulation de l'équation de transfert radiatif (ETR).
2. de donner une proposition pour estimer des grandeurs radiatives par Monte Carlo en milieu hétérogène avec diffusion et où l'absorption par les gaz est décrite par un coefficient d'absorption.
3. de donner une description de la spectroscopie en milieu atmosphérique.
4. de démontrer le couplage entre transfert radiatif et les raies spectrales par l'utilisation des événements fictifs.

2.2 Équation de transport : de Boltzmann à l'équation de transfert radiatif

La représentation des physiques du transport s'effectuera dans cette thèse avec une vision de suivi de corpuscule ; ce sera le cas pour la cinétique des gaz, où les particules seront des molécules, et pour le transfert radiatif, où nous parlerons de photons. Même en cinétique chimique nous pouvons avoir une représentation d'une particule qui subit des collisions et se dégrade en d'autres composés (d'ailleurs l'énergie d'activation vue au Chap. 1 a été initialement pensée comme un apport d'énergie fourni par une collision hypothétique). La réflexion en terme de corpuscules guide donc toute notre pensée. En physique du transport, nous distinguerons deux effets. Premièrement ce que nous appelons le transport pur : comment les particules se déplacent dans un milieu sans prendre en compte leurs interactions ? Nous verrons que les particules se déplaceront différemment selon qu'un champ de force agit sur elle ou non. Pour trouver l'équation qui régit ce régime de transport, nous partirons de la conservation du nombre de corpuscules dans l'espace des phases, ce qui nous permettra de redémontrer l'équation de Boltzmann. Deuxièmement, les particules peuvent subir des interactions avec le milieu ou dans certains cas avec elles-mêmes. Ces interactions seront nommées collisions. Par l'ajout de collisions, nous trouverons une atténuation dans le temps et des termes sources contribuant au transport ; un parallèle pourra être fait avec la cinétique chimique.

Nous établirons tout d'abord l'équation de Boltzmann pour des molécules, puis un simple passage sera fait de l'équation de Boltzmann au transfert radiatif en considérant des photons comme corpuscules d'intérêts. Partir de Boltzmann permet d'avoir une vision corpusculaire du transfert radiatif ce qui nous sera utile en terme de représentation. Par ailleurs, nous réinvoquerons les équations de la cinétique des gaz au Chap. 5 pour articuler un discours autour de la spectroscopie qui dépendra de l'état des molécules gazeuses.

2.2.1 L'équation de Boltzmann : transport et cinétique

Imaginons des corpuscules dans un milieu atmosphérique dont la nature serait moléculaire ou atomique. Nous utilisons une description mésoscopique pour caractériser notre système. Celle-ci est intéressante pour un système possédant un grand nombre de degrés de liberté. L'hypothèse est de représenter un grand nombre d'évènements par une statistique. Dans cette approche, le système n'est pas décrit par des états mais par une distribution de ces états.

Le transport de particules gazeuses, encore nommé cinétique des gaz, décrit l'état de particules qui interagissent entre elles par des collisions. Considérons des molécules décrites par leurs positions et leurs vitesses. La fonction de distribution sera $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ où \mathbf{x} , \mathbf{v} et t sont des variables indépendantes définies sur l'espace des phases $\mathcal{D} = \{\mathcal{D}_x, \mathcal{D}_v\}$ où \mathcal{D}_x est l'espace de toutes les positions et \mathcal{D}_v l'espace de toutes les vitesses. $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ est une densité de probabilité (à une normalisation près) aussi nommée **fonction de distribution monoparticulaire**. La quantité $f_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)d\mathbf{x}d\mathbf{v}$ est le nombre de particules de gaz compris dans le volume $d\mathbf{x}$ autour de la position \mathbf{x} ayant une vitesse comprise dans le volume $d\mathbf{v}$ autour de la vitesse \mathbf{v} à l'instant t . Par conséquent, une relation est établie entre le nombre de particules dans l'espace $\Omega = \Omega_X \times \Omega_V$ et la fonction de distribution (Eq. 2.1).

$$N_{\Omega_X \times \Omega_V}(t) = \int_{\Omega_X} d\mathbf{x} \int_{\Omega_V} d\mathbf{v} f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t). \quad (2.1)$$

Pour établir l'équation de Boltzmann en régime de transport pur, nous considérons l'évolution du nombre de particules dans l'espace des phases du domaine $\Omega = \Omega_X \times \Omega_V$ Eq. 2.2.

$$\frac{dN_{\Omega_X \times \Omega_V}(t)}{dt} = \int_{\Omega_X} d\mathbf{x} \int_{\Omega_V} d\mathbf{v} \frac{\partial f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)}{\partial t}. \quad (2.2)$$

Comme le domaine \mathcal{D} est clos, comment le nombre de particules à l'intérieur de celui-ci évolue-t-il ? Pour réfléchir uniquement en terme de transport, nous faisons l'hypothèse que le milieu est constitué

de vide et que les particules n'interagissent pas entre elles. De ce fait, les phénomènes qui pilotent l'évolution du nombre de particules sont :

1. les particules qui entrent ou sortent de $\Omega_X \times \Omega_V$ en traversant la frontière $\partial\Omega_X$ du domaine Ω_X dans l'espace des positions,
2. les particules qui entrent ou sortent de $\Omega_X \times \Omega_V$ en traversant la frontière $\partial\Omega_V$ du domaine Ω_V dans l'espace des vitesses.

Nous écrivons la conservation du nombre de particules en exprimant les flux à ces frontières dans l'espace des positions et dans l'espace des vitesses.

Dans l'espace des positions Le flux est la quantité qui décrit à la frontière le passage de particules entrantes ou sortantes. Le nombre de particules traversant la frontière $\partial\Omega_X$ pendant dt est égal à la somme pour toutes les vitesses \mathbf{v} du flux $\phi_X(\mathbf{v}, t)$ à travers $\partial\Omega_X$ multiplié par dt .

$$\left(\frac{dN_{\Omega_X \times \Omega_V}(t)}{dt} \right)_1 = \int_{\Omega_V} d\mathbf{v} \phi_X(\mathbf{v}, t), \quad (2.3)$$

avec $\phi_X(\mathbf{v}, t)$ le flux traversant $\partial\Omega_X$ pour une vitesse \mathbf{v} et à l'instant t . Par définition, le flux est égal à la somme de la densité surfacique de flux en chaque point \mathbf{y} de la frontière :

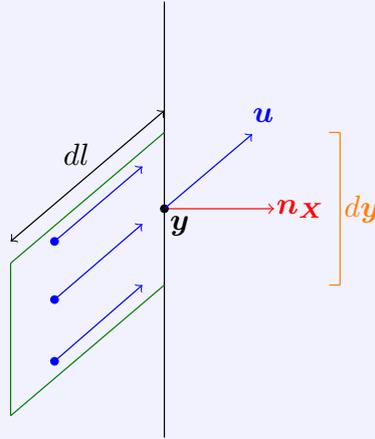
$$\phi_X(\mathbf{v}, t) = - \int_{\partial\Omega_X} \{ \mathbf{j}_X(\mathbf{y}, \mathbf{v}, t) \cdot \mathbf{n}_X(\mathbf{y}) d\mathbf{y} \}, \quad (2.4)$$

avec \mathbf{n}_X la normale à l'élément infinitésimal de surface $d\mathbf{y}$ et $\mathbf{j}_X(\mathbf{y}, \mathbf{v}, t)$ le vecteur densité surfacique de flux en \mathbf{y} pour une vitesse \mathbf{v} et à l'instant t . Comment se formule cette densité surfacique de flux ?

Densité surfacique de flux et fonction de distribution

Considérons un point \mathbf{y} sur une frontière quelconque et considérons une surface élémentaire sur cette frontière autour de ce point que nous notons $d\mathbf{y}$. Remarque : la différentielle d'une position dépend de l'espace d'intégration ; lorsque \mathbf{x} est intégré sur un volume, $d\mathbf{x}$ est un volume élémentaire ; lorsque \mathbf{y} est intégré sur une surface, $d\mathbf{y}$ est une surface élémentaire. Notons dN le nombre de particules qui traversent $d\mathbf{y}$ entre t et $t + dt$ en ne nous intéressant qu'aux particules ayant une vitesse comprise dans $d\mathbf{v}$ autour de \mathbf{v} . Ce nombre est le nombre de particules situées dans le trapèze représenté dans la figure ci-dessous. Le volume occupé par ces particules à t est $dld\mathbf{y} \cos(\theta)$ où $dl = \|\mathbf{v}\|dt$ et θ est l'angle entre la vitesse \mathbf{v} et la normale \mathbf{n}_X , soit : $\cos(\theta) = \mathbf{u} \cdot \mathbf{n}_X$ avec $\mathbf{u} = \frac{\mathbf{v}}{\|\mathbf{v}\|}$. Nous pouvons donc écrire dN comme le produit de ce volume élémentaire par la densité de particules soit

$$\begin{aligned} dN &= dld\mathbf{y} \cos(\theta) f(\mathbf{y}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v} \\ &= \|\mathbf{v}\| dt d\mathbf{y} \frac{\mathbf{v}}{\|\mathbf{v}\|} \cdot \mathbf{n}_X(\mathbf{y}) f(\mathbf{y}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v} \\ &= f(\mathbf{y}, \mathbf{v}, t) \mathbf{v} \cdot \mathbf{n}_X(\mathbf{y}) d\mathbf{y} d\mathbf{v} dt. \end{aligned} \quad (2.5)$$



Or, par définition du vecteur densité de flux \mathbf{j}_X ,

$$dN = \mathbf{j}_X(\mathbf{y}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}_X(\mathbf{y}) dy dt. \quad (2.6)$$

Par identification des deux équations, nous obtenons

$$\mathbf{j}_X(\mathbf{y}, \mathbf{v}, t) = f(\mathbf{y}, \mathbf{v}, t) \mathbf{v}, \quad (2.7)$$

et comme ce résultat est vrai pour tout point et pour toute frontière passant par ce point, nous pouvons retenir que $\mathbf{j}_X = f\mathbf{v}$ en tout point à tout instant.

Le flux peut donc s'écrire

$$\phi_X(\mathbf{v}, t) = - \int_{\partial\Omega_X} d\mathbf{y} \{f(\mathbf{y}, \mathbf{v}, t) \mathbf{v} \cdot \mathbf{n}_X(\mathbf{y})\}. \quad (2.8)$$

En utilisant le théorème de Green-Gauss-Ostrogradsky, nous passons de l'intégrale sur la surface du domaine Ω_X à une intégrale volumique :

$$\phi_X(\mathbf{v}, t) = - \int_{\Omega_X} d\mathbf{x} \{ \text{div}_X [f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) \mathbf{v}] \}. \quad (2.9)$$

Le flux est maintenant dépendant de la divergence de la fonction de distribution à la vitesse \mathbf{v} . La divergence d'un produit peut être décomposée et nous avons :

$$\phi_X(\mathbf{v}, t) = - \int_{\Omega_X} \left[f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) \underbrace{\text{div}_X(\mathbf{v})}_{=0} + \mathbf{v} \cdot \vec{\text{grad}}_X f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) \right] d\mathbf{x}. \quad (2.10)$$

Comme les variables \mathbf{x} et \mathbf{v} sont indépendantes, la divergence de la vitesse dans l'espace des positions est nulle. Finalement le flux pour une vitesse est :

$$\phi_X(\mathbf{v}, t) = - \int_{\Omega_X} d\mathbf{x} \{ \mathbf{v} \cdot \vec{\text{grad}}_X f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) \}. \quad (2.11)$$

La variation au cours du temps du nombre de particules liée à la traversée de la frontière dans l'espace des positions est :

$$\left(\frac{dN_{\Omega_X \times \Omega_V}(t)}{dt} \right)_1 = - \int_{\Omega_V} d\mathbf{v} \int_{\Omega_X} d\mathbf{x} \{ \mathbf{v} \cdot \vec{\text{grad}}_X f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) \}. \quad (2.12)$$

Dans l'espace des vitesses Le même raisonnement peut être appliqué à l'espace des vitesses. Le nombre de particules traversant la frontière $\partial\Omega_V$ pendant dt est égal à la somme pour toutes les positions \mathbf{x} du flux $\phi_V(\mathbf{x}, t)$ à travers $\partial\Omega_V$ multiplié par dt :

$$\left(\frac{dN_{\Omega_X \times \Omega_V}(t)}{dt}\right)_2 = \int_{\Omega_X} d\mathbf{x} \phi_V(\mathbf{x}, t), \quad (2.13)$$

avec $\phi_V(\mathbf{x}, t)$ le flux traversant $\partial\Omega_V$ pour une position \mathbf{x} et à l'instant t . Par définition le flux est égal à la somme de la densité surfacique de flux pour chacune des vitesses \mathbf{w} le long de la frontière $\partial\Omega_V$ dans l'espace des vitesses :

$$\phi_V(\mathbf{x}, t) = - \int_{\partial\Omega_V} \{j_V(\mathbf{x}, \mathbf{w}, t) \cdot \mathbf{n}_V(\mathbf{w}) d\mathbf{w}\}, \quad (2.14)$$

avec \mathbf{n}_V la normale à l'élément infinitésimal de surface $d\mathbf{w}$ et $j_V(\mathbf{x}, \mathbf{w}, t)$ le vecteur densité surfacique de flux en \mathbf{w} pour une position \mathbf{x} et à l'instant t . Dans l'espace des vitesses, la "vitesse" de déplacement est l'accélération. Le vecteur densité de flux s'écrit donc $j_V(\mathbf{x}, \mathbf{w}, t) = f(\mathbf{x}, \mathbf{w}, t)\mathbf{a}$ ce qui donne l'expression suivante pour le flux :

$$\phi_V(\mathbf{x}, t) = - \int_{\partial\Omega_V} d\mathbf{w} \{f(\mathbf{x}, \mathbf{w}, t)\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}_V(\mathbf{w})\}. \quad (2.15)$$

En utilisant le théorème de Green-Gauss-Ostrogradsky, nous passons de l'intégrale sur la surface du domaine Ω_V à une intégrale volumique :

$$\phi_V(\mathbf{x}, t) = - \int_{\Omega_V} d\mathbf{v} \{\text{div}_V [f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)\mathbf{a}]\}. \quad (2.16)$$

Le flux contient donc maintenant une divergence dans l'espace des vitesses. Comme précédemment, la divergence d'un produit peut être décomposée et nous avons :

$$\phi_V(\mathbf{x}, t) = - \int_{\Omega_V} \left[f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) \text{div}_V(\mathbf{a}) + \mathbf{a} \cdot \vec{\text{grad}}_V f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) \right] d\mathbf{x}. \quad (2.17)$$

Or, cette fois-ci, la divergence n'est pas forcément nulle car l'accélération n'est pas une variable indépendante. Il n'y a donc aucun intérêt à faire apparaître le gradient. Nous retenons donc l'expression suivante pour la variation au cours du temps du nombre de particules liées à la traversée de la frontière dans l'espace des vitesses :

$$\left(\frac{dN_{\Omega_X \times \Omega_V}(t)}{dt}\right)_2 = - \int_{\Omega_V} d\mathbf{v} \int_{\Omega_X} d\mathbf{x} \{\text{div}_V [f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)\mathbf{a}]\}. \quad (2.18)$$

Expression totale En regroupant les deux termes :

$$\frac{dN_{\Omega_X \times \Omega_V}(t)}{dt} = \left(\frac{dN_{\Omega_X \times \Omega_V}(t)}{dt}\right)_1 + \left(\frac{dN_{\Omega_X \times \Omega_V}(t)}{dt}\right)_2 \quad (2.19)$$

$$= - \int_{\Omega_V} d\mathbf{v} \int_{\Omega_X} d\mathbf{x} \{ \mathbf{v} \vec{\text{grad}}_X f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) + \text{div}_V [f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)\mathbf{a}] \}. \quad (2.20)$$

Enfin, en utilisant Eq. 2.2, nous obtenons l'expression de l'**équation de Boltzmann** en régime de transport pur :

$$\frac{\partial f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \vec{\text{grad}}_X f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) + \text{div}_V (f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)\mathbf{a}) = 0. \quad (2.21)$$

Par ces développements, nous retrouvons le terme de transport de l'équation de Boltzmann pour des corpuscules sans interaction. Le premier terme correspond à l'évolution temporelle de la fonction de distribution et les deux suivants aux variations spatiales de f dans la direction donnée par le vecteur vitesse et à la divergence de f fois l'accélération, soit la divergence du vecteur flux dans l'espace des vitesses. Si aucune variation de vitesse induite par une force ou le milieu n'agit sur les corpuscules, alors $\mathbf{a} = \mathbf{0}$ et $\text{div}_V(\mathbf{a}f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)) = 0$. Dans ce cas les particules adoptent un mouvement rectiligne uniforme.

Les collisions Dans le cas général, c'est-à-dire lorsque les corpuscules peuvent interagir entre eux et/ou avec le milieu, un terme de collision est à ajouter à l'Eq. 2.21. Dans la logique des travaux de Boltzmann, plusieurs hypothèses sont faites sur ces interactions. Les interactions, des collisions, sont supposées quasi-instantanées et quasi-ponctuelles à notre échelle descriptive. Cela signifie que les distances moyennes inter-corporelles sont grandes par rapport à la distance d'interaction entre corpuscules ce qui correspond à un gaz dilué. Les collisions sont binaires (elles ne font intervenir que deux particules) et élastiques (l'impulsion et l'énergie sont conservées). Les lieux d'interactions sont distribués aléatoirement spatialement, de façon indépendante. Nous sommes là dans le cadre conceptuel qui donne naissance au concept de section efficace dont la conséquence première sera que le terme d'atténuation par collision sera proportionnel à f et fera intervenir une *fréquence de collision* que nous noterons ν . Même si le vocabulaire n'est pas le même, l'analogie avec la cinétique chimique du chapitre précédent est très forte : le terme d'atténuation sera $-\nu f$ là où en chimie il était $-k_E \gamma_E$. Il traduira le fait que des corpuscules de vitesse \mathbf{v} collisionnent à la position \mathbf{x} avec d'autres corpuscules. Après la collision leurs vitesses sont modifiées, donc elles ne font plus partie de la population de particule de vitesse \mathbf{v} dont $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ donne la densité. De même, comme en chimie nous aurons un terme source $+\mathcal{S}$ qui ici rend compte du fait que des molécules, initialement à une vitesse différente de \mathbf{v} , subissent une collision et après cette collision se retrouvent à la vitesse \mathbf{v} . Nous faisons alors le choix d'écrire ce terme source en faisant apparaître la fréquence de collision, donc en définissant une grandeur $f^* = \frac{\mathcal{S}}{\nu}$. Comme en chimie, le terme source s'écrit alors $+\nu f^*$. Nous obtenons ainsi l'équation de Boltzmann avec collisions Eq. 2.22 telle que nous allons la travailler par la suite :

$$\frac{\partial f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \vec{\text{grad}}_{\mathbf{x}} f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) + \text{div}_{\mathbf{V}}(f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)\mathbf{a}) = -\nu [f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) - f^*(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)]. \quad (2.22)$$

Nous précisons que le caractère très ramassé de cette écriture masque le fait qu'il s'agit d'une équation non-linéaire. En effet ν , la fréquence de collision, dépend du nombre de partenaires de collisions, donc de la fonction de distribution f à d'autres vitesses \mathbf{v}_c . Elle est souvent écrite de la façon suivante :

$$\nu(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) = \int_{\mathcal{D}_v} d\mathbf{v}_c \int_{4\pi} d\mathbf{u}' \|\mathbf{v} - \mathbf{v}_c\| \sigma_{DCS} \left(\|\mathbf{v} - \mathbf{v}_c\|; \mathbf{u}' \cdot \frac{\mathbf{v} - \mathbf{v}_c}{\|\mathbf{v} - \mathbf{v}_c\|} \right) f(\mathbf{x}, \mathbf{v}_c, t), \quad (2.23)$$

où la fonction σ_{DCS} est la section efficace différentielle. Nous discuterons de cette section efficace et de sa modélisation au Chap. 5 lorsque nous travaillerons la question des ailes de raies lointaines. En effet, la façon avec laquelle les temps de vol libre des molécules (avant collision) dépendent de la vitesse de la molécule est entièrement définie par cette section efficace différentielle et ce sont ces temps de vol libre qui se traduiront radiativement par un élargissement des raies d'absorption. La spectroscopie fine sera donc sensible au modèle de section efficace retenu.

Par contre, quel que soit le modèle de section efficace, il doit vérifier la micro-réversibilité des collisions : dans le cadre théorique de Boltzmann cela se traduit par le théorème H (avec une entropie définie à l'aide de la fonction de distribution comme $f \log(f)$). Ce théorème nous assure que dans les conditions d'équilibre, les collisions se traduisent par une relaxation vers la fonction de distribution à l'équilibre dont la distribution de vitesse associée est la distribution de Maxwell, qui ne dépend que de la température. Nous retenons qu'à l'équilibre :

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) = f^{eq}(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t), \quad (2.24)$$

avec

$$f^{eq}(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) = \eta(\mathbf{x}, t) p^{eq}(\mathbf{v}, T(\mathbf{x}, t)), \quad (2.25)$$

où $\eta(\mathbf{x}, t) = \int_{\mathcal{D}_v} f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v}$ est la densité de molécules et où la distribution de Maxwell est

$$p^{eq}(\mathbf{v}, T(\mathbf{x}, t)) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T(\mathbf{x}, t)}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T(\mathbf{x}, t)}\right). \quad (2.26)$$

La température est ici la température cinétique définie par

$$\frac{3}{2}\eta(\mathbf{x}, t)k_B T(\mathbf{x}, t) = \int_{\mathcal{D}_v} f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) \frac{1}{2}m(\mathbf{v} - \mathbf{V})^2 d\mathbf{v} \quad (2.27)$$

où $\mathbf{V} = \frac{1}{\eta(\mathbf{x}, t)} \int_{\mathcal{D}_v} f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) \mathbf{v} d\mathbf{v}$ est la vitesse moyenne.

2.2.2 L'équation de transfert radiatif : Boltzmann pour les photons

Prenons le cas où les particules sont des photons. En plus de leurs vitesses et de leurs positions, les photons sont décrits avec une information supplémentaire : leur fréquence. Nous introduisons donc une fonction de distribution dépendante de la fréquence ν que nous noterons f_ν . Par ailleurs, en un point de l'espace géométrique, tous les photons ont le même module de vitesse c . Le descripteur vitesse peut être ainsi réduit au descripteur direction. De ce fait, nous introduisons la fonction de distribution monochromatique des photons pour une position et une direction donnée à l'instant t : $f_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t)$. L'espace des phases est maintenant $\mathcal{D} = \{\mathcal{D}_x, \mathcal{D}_u, \mathcal{D}_\nu\}$ où \mathcal{D}_u est l'espace de toutes les directions, soit la sphère unité que nous noterons aussi parfois 4π en référence à sa mesure usuelle. La quantité $f_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{x} d\mathbf{u} d\nu$ est le nombre de photons compris dans le volume $d\mathbf{x}$ autour de la position \mathbf{x} , se propageant selon une direction comprise dans l'angle solide $d\mathbf{u}$ autour de la direction \mathbf{u} et dont la fréquence est comprise dans l'intervalle fréquentiel $d\nu$ autour de la fréquence ν à l'instant t .

Il n'y aura pas de collisions entre les photons. Les lieux d'interactions seront alors définis par le milieu et non par la distribution même de ces particules comme c'était le cas pour les molécules de gaz. Le transport est alors linéaire. Entre deux phénomènes d'interaction, les photons se déplacent en fonction des variations de l'indice de réfraction atmosphérique. Celui-ci impose que les trajectoires ne soient pas rectilignes mais courbées. Dans ce chapitre, nous supposerons un indice de réfraction uniforme. Ce n'est qu'au Chap. 5 que nous lèverons cette simplification. Comme les photons ne collisionnent pas entre eux, les seules interactions possibles sont alors l'absorption et la diffusion par le milieu atmosphérique. Le phénomène de polarisation est ici négligé et tout comme l'indice de réfraction, nous en reparlerons au dernier chapitre de cette thèse.

Pour les photons, nous obtenons alors l'équation de transport suivante :

$$\frac{\partial f_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t)}{\partial t} + c\mathbf{u} \cdot \vec{\text{grad}}_X f_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) = -k_{e,\nu} c [f_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) - f_\nu^*(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t)]. \quad (2.28)$$

Comme en cinétique des gaz, nous avons un terme de transport représenté par le gradient spatial de la fonction de distribution. Puisque nous avons négligé les variations spatiales de l'indice de réfraction, il n'y a pas de terme de divergence qui apparaît pour l'espace des directions : les photons se propagent en ligne droite. Comme en cinétique chimique et en cinétique des gaz, les termes de droite traduisent l'atténuation (ici par collisions), et les sources de photons (ici des sources à la fréquence ν et dans la direction \mathbf{u} qui viennent de la physique d'émission et de la diffusion). Encore une fois, comme en cinétique des gaz, la modélisation des collisions passe par la définition de sections efficaces. Nous les noterons $\sigma_{a,\nu}$ pour l'absorption et $\sigma_{s,\nu}$ pour la diffusion. La section efficace peut être vue comme une surface (en m^2 par nombre de collisionneurs, i.e. molécules, gouttes, cristaux) avec laquelle le photon va interagir. Plus la section efficace est grande et plus il y aura de "chance" que le photon interagisse avec elle. Nous définissons également une section efficace d'extinction $\sigma_{e,\nu}$ qui est la somme des sections efficaces d'absorption et de diffusion : $\sigma_{e,\nu} = \sigma_{a,\nu} + \sigma_{s,\nu}$. Bien sûr, plus le nombre de collisionneurs est grand, plus les probabilités de collisions augmentent. Nous multiplions alors la section efficace d'extinction par la densité de collisionneurs n pour obtenir le *coefficient d'extinction*, soit

$$k_{e,\nu} = n\sigma_{e,\nu} \quad (2.29)$$

ou encore

$$k_{e,\nu} = k_{a,\nu} + k_{s,\nu} \quad (2.30)$$

avec $k_{a,\nu} = n\sigma_{a,\nu}$ le *coefficient d'absorption* et $k_{s,\nu} = n\sigma_{s,\nu}$ le *coefficient de diffusion*. La fréquence des collisions est alors le produit de ce coefficient d'extinction par le module de la vitesse de la lumière c ce qui, dans l'esprit de la cinétique du chapitre précédent, explique le terme $-k_{e,\nu}c[f_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) - f_\nu^*(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t)]$ de l'Eq. 2.28.

À ce stade, nous pouvons déjà faire une première remarque importante en lien avec la chimie du chapitre précédent. La vitesse de la lumière étant très élevée, les temps de parcours des photons sur des distances caractéristiques de l'atmosphère terrestre sont très largement supérieurs aux temps caractéristiques du reste de la physique atmosphérique. Nous admettons alors souvent que les photons se propagent de manière quasi-instantanée ce qui revient à retenir la version stationnaire de l'Eq. 2.28. Cela ne signifie pas que f_ν ne dépend pas du temps mais seulement que la dépendance temporelle de f_ν n'est que la traduction du fait que l'atmosphère évolue : pour chaque état de l'atmosphère nous suivons les photons en négligeant les temps de parcours et si le rayonnement change ce n'est que parce que l'état de l'atmosphère change. Dans la pratique, nous travaillerons donc presque exclusivement avec l'équation suivante :

$$\mathbf{u} \cdot \vec{\text{grad}}_X f_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) = -k_{e,\nu} [f_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) - f_\nu^*(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t)]. \quad (2.31)$$

Le parallèle est donc très fort avec l'Eq. 1.25 que nous avons utilisée en cinétique chimique. Nous reviendrons sur ce parallèle lors de la formulation en espérance de la solution de l'équation de transfert radiatif (Sec. 2.3.3), mais nous pouvons déjà retenir qu'en cinétique chimique nous travaillions sur une dérivée temporelle, alors qu'ici il s'agit d'une dérivée spatiale : le terme $\mathbf{u} \cdot \vec{\text{grad}}_X f_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t)$ est une dérivée spatiale le long de la ligne de visée.

Ce qui est par contre très différent est la modélisation du terme de rappel f_ν^* , notamment son caractère directionnel du fait du phénomène de diffusion. La source de photons, c'est à dire le produit $+k_{e,\nu}c f_\nu^*$, résulte de deux phénomènes qui peuvent chacun faire apparaître un photon en \mathbf{x} , à t , dans la direction \mathbf{u} : l'émission et la diffusion entrante. Écrivons :

$$+k_{e,\nu}c f_\nu^* = \mathcal{S}_\nu^{\text{emission}} + \mathcal{S}_\nu^{\text{diffusion}}. \quad (2.32)$$

Pour écrire la source par diffusion entrante, nous considérons les photons se propageant dans une direction \mathbf{u}' . La valeur $f'_\nu \equiv f_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{u}', t)$ de la fonction de distribution pour cette direction nous donne la densité de photons en ce point de l'espace des phases. En le multipliant par la fréquence de diffusion $k_{s,\nu}c$ nous quantifions par unité de temps le nombre de ces photons qui vivent une diffusion au point \mathbf{x} à t , soit $k_{s,\nu}c f'_\nu$. Mais, parmi ces photons qui avant diffusion se déplaçaient dans la direction \mathbf{u}' , tous ne vont pas rejoindre la direction \mathbf{u} . La source par diffusion ne correspond qu'à ceux qui après diffusion auront effectivement la direction \mathbf{u} . Pour les trouver, nous multiplions leur nombre par la densité de probabilité $p(\mathbf{u}; \mathbf{u}')$ que lors d'une diffusion, un photon initialement dans la direction \mathbf{u}' se retrouve dans la direction \mathbf{u} après diffusion. Cette densité de probabilité est aussi appelée *fonction de phase de diffusion simple*. Nous nous retrouvons donc avec le produit $k_{s,\nu}c f'_\nu p(\mathbf{u}; \mathbf{u}')$. La source par diffusion est obtenu en intégrant ce nombre de photons sur toutes les directions incidentes :

$$\mathcal{S}_\nu^{\text{diffusion}} = \int_{4\pi} k_{s,\nu}c f'_\nu p(\mathbf{u}; \mathbf{u}') d\mathbf{u}' = k_{s,\nu}c \int_{4\pi} f'_\nu p(\mathbf{u}; \mathbf{u}') d\mathbf{u}'. \quad (2.33)$$

En reportant dans l'Eq. 2.28 cette expression de la source par diffusion entrante et en détaillant les extinctions par absorption et par diffusion sortante, nous obtenons l'équation de transfert radiatif :

$$\frac{\partial f_\nu}{\partial t} + c\mathbf{u} \cdot \vec{\text{grad}}_X f_\nu = -(k_{a,\nu} + k_{s,\nu})c f_\nu + \mathcal{S}_\nu^{\text{emission}} + k_{s,\nu}c \int_{4\pi} f'_\nu p(\mathbf{u}; \mathbf{u}') d\mathbf{u}'. \quad (2.34)$$

À l'équilibre thermodynamique le rayonnement est connu. Nous appelons ce rayonnement soit le *rayonnement d'équilibre*, soit plus abusivement le *rayonnement du corps noir* en référence

au fait que sous l'hypothèse d'un équilibre thermodynamique local le rayonnement sortant d'un corps noir isotherme est égal au rayonnement d'équilibre. Ce rayonnement du corps noir était au centre de nombreuses questions scientifiques du XIX^e siècle. Rayleigh et Jeans d'un côté et Wien de l'autre ont essayé de formaliser l'émission d'un corps en fonction de sa température. C'est Planck qui a mathématiquement ajusté la théorie à l'expérience en introduisant la constante qui porte son nom : la constante de Planck h . Cependant, un détail n'avait pour lui pas de sens physique : pour obtenir l'ajustement qu'il souhaitait, il avait été obligé de quantifier le rayonnement en fonction de $h\nu$. Einstein démontra plus tard que ce geste mathématique avait bel et bien un sens physique : le rayonnement est quantifié [Einstein, 1905]. De Broglie poussera cette idée en stipulant que tout corps à des échelles de l'ordre du nanomètre est quantifié : dualité onde-corpuscule à l'échelle des particules (électrons, protons, atomes voire molécules). Cette brièveté historique nous permet de dire tout le prestige qui est associé à la *fonction de Planck* dont nous disposons aujourd'hui pour décrire la dépendance fréquentielle de la luminance d'équilibre, dont nous savions par ailleurs qu'elle était isotrope. Nous noterons $f_\nu^{eq}(T)$ la valeur de la fonction de distribution à l'équilibre et la fonction de Planck nous dit que (pour un indice de réfraction unité)

$$f_\nu^{eq}(T) = \frac{2\nu^2}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1}. \quad (2.35)$$

Dans une telle condition d'équilibre, l'équation de transfert radiatif Eq. 2.34 doit être vérifiée. Or, le terme temporel est nul puisqu'on est au stationnaire. Le terme de gradient spatial est nul car le rayonnement est uniforme. L'isotropie et la micro-réversibilité de la fonction de phase permettent d'écrire :

$$\int_{4\pi} f'_\nu p(\mathbf{u}; \mathbf{u}') d\mathbf{u}' = f_\nu^{eq}(T) \int_{4\pi} p(-\mathbf{u}'; -\mathbf{u}) d\mathbf{u}' = f_\nu^{eq}(T), \quad (2.36)$$

donc

$$-k_{s,\nu} c f_\nu + k_{s,\nu} c \int_{4\pi} f'_\nu p(\mathbf{u}; \mathbf{u}') d\mathbf{u}' = -k_{s,\nu} c f_\nu^{eq}(T) + k_{s,\nu} c f_\nu^{eq}(T) = 0, \quad (2.37)$$

et finalement l'Eq. 2.34 devient :

$$0 = -k_{a,\nu} c f_\nu^{eq}(T) + \mathcal{S}_\nu^{emission}. \quad (2.38)$$

Nous retenons :

$$\mathcal{S}_\nu^{emission} = k_{a,\nu} c f_\nu^{eq}(T). \quad (2.39)$$

A ce stade, nous avons trouvé l'expression de la source par émission, mais ce n'est valable que pour une situation d'équilibre.

À l'équilibre thermodynamique local nous allons conserver cette expression en utilisant comme température la température de la matière (de l'atmosphère) au point et à l'instant considérés :

$$\mathcal{S}_\nu^{emission}(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) = k_{a,\nu}(\mathbf{x}, t) c f_\nu^{eq}(T(\mathbf{x}, t)). \quad (2.40)$$

Cette hypothèse sera valable en presque tous les points de l'atmosphère. Nous en discuterons les limites au Chap. 5 quand nous réfléchirons à la très haute atmosphère. Elle consiste à supposer que l'état de la matière en \mathbf{x} à t est presque le même que si cette matière était à l'équilibre pour la même densité de molécules et la même température. Si l'état de la matière est le même, les photons émis par cette matière sont les mêmes, et donc le terme de source par émission obtenu pour l'équilibre reste utilisable pour modéliser l'émission radiative du milieu atmosphérique même si globalement l'atmosphère n'est pas à l'équilibre.

Nous pouvons donc reporter cette expression de la source par émission dans l'équation de transfert radiatif pour obtenir *l'équation de transfert radiatif sous hypothèse d'équilibre thermodynamique*

local :

$$\frac{\partial f_\nu}{\partial t} + c\mathbf{u} \cdot \vec{\text{grad}}_X f_\nu = -(k_{a,\nu} + k_{s,\nu})c f_\nu + k_{a,\nu}c f_\nu^{eq}(T) + k_{s,\nu}c \int_{4\pi} f'_\nu p(\mathbf{u}; \mathbf{u}') d\mathbf{u}'. \quad (2.41)$$

De manière plus conventionnelle, en transfert radiatif la fonction de distribution des photons est remplacée par la **luminance monochromatique**. La luminance $L_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t)$ est la puissance du rayonnement par unité de fréquence autour de ν , se propageant en \mathbf{x} dans la direction \mathbf{u} , par unité d'angle solide autour de \mathbf{u} et par unité de surface normale à la direction \mathbf{u} . Une conséquence de cette définition est qu'il faudra toujours se représenter une surface orientée lorsque nous parlerons de luminance, contrairement à la fonction de distribution où seules des visions en volume élémentaire sont intuitées. Pourtant, il est facile de montrer qu'il existe une relation simple entre la luminance et la fonction de distribution :

$$L_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) = h\nu c f_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t). \quad (2.42)$$

Par conséquent, à partir de Eq. 2.35, la luminance d'équilibre est définie par :

$$L_\nu^{eq}(T) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1}. \quad (2.43)$$

Nous pouvons donc finalement retenir (en profitant pour diviser chaque terme par la vitesse de la lumière) :

$$\frac{1}{c} \frac{\partial L_\nu}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \vec{\text{grad}}_X L_\nu = -(k_{a,\nu} + k_{s,\nu})L_\nu + k_{a,\nu}L_\nu^{eq}(T) + k_{s,\nu} \int_{4\pi} L'_\nu p(\mathbf{u}; \mathbf{u}') d\mathbf{u}'. \quad (2.44)$$

2.3 Vision probabiliste du transfert radiatif

Maintenant que le corpus du transfert radiatif a été introduit, discutons de la résolution de l'ETR par une approche Monte Carlo qui a été mise en pratique depuis les années 1960 [Perlmutter and Howell, 1964, Howell and Perlmutter, 1964]. L'avantage de penser la résolution du transfert radiatif par Monte Carlo est la robustesse que la méthode donne pour le traitement conjoint de l'absorption et de la diffusion sans dégrader le modèle physique [Marchuk et al., 1980], c'est-à-dire sans faire d'approximations. En considérant le fait que l'estimateur est donné avec une variance, cela fait de la méthode une approche de référence.

2.3.1 Approches analogue et intégrale du transfert radiatif en Monte Carlo

Usuellement, deux approches existent pour estimer une grandeur radiative par Monte Carlo. Une approche analogue portée sur la vision physique du problème de transport corpusculaire, avec toute sa dimension probabiliste, et une approche intégrale plus formelle.

La vision analogue part de l'idée de la réalisation d'une expérience où un photon est suivi le long de sa trajectoire. Admettons que nous voulions estimer par Monte Carlo le flux monochromatique sortant d'un volume Ω_X de frontière $\partial\Omega_X$ occupé par un ensemble de molécules à la température T dans un état d'équilibre uniforme. Guidé par la vision physique, nous partons des sources de rayonnement. Ces sources sont les molécules qui émettent des photons. Les photons émis se propagent ensuite dans le milieu en subissant des diffusions et des absorptions. La trajectoire d'un photon débute ici d'un point d'émission et s'arrête soit si le photon est absorbé dans le volume Ω_X avant d'en sortir, soit s'il sort de ce volume. S'il est absorbé, aucune contribution énergétique n'est retenue : cette trajectoire ne contribue pas au flux étudié et le poids de Monte Carlo w est nul ($w = 0$). Si à l'inverse le photon sort de Ω_X , alors il contribue via un poids de Monte Carlo de $w = 4\pi V k_a L_\nu^{eq}(T)$ où k_a est le coefficient d'absorption et V le volume de Ω_X . Pourquoi ce poids ? Dans la vision analogue,

à chaque photon émis, nous associons l'intégralité de l'énergie ou de la puissance émise par la source considérée. Dans certaines des approches historiques, nous divisons cette énergie totale émise par le nombre n de photons suivis et nous parlons de "pseudo-photons" ou de "paquets de photons" qui chacun portait une fraction de l'émission totale. Le résultat du calcul était alors interprété comme la somme des contributions de chaque photon et il s'écartait parfois de la théorie des méthodes de Monte Carlo où l'estimateur n'est pas construit comme une somme de poids mais comme une moyenne de poids. Aujourd'hui, la pratique dominante fait porter à chaque photon l'intégralité de la source et l'estimateur est la moyenne des poids. Dans notre exemple, la puissance totale émise par les molécules situées dans Ω_X est $4\pi V k_a L^{eq}(T)$ et donc chaque photon part avec un poids initial $w_i = 4\pi V k_a L^{eq}(T)$ et s'il atteint la frontière, son poids final est $w = w_i$ alors qu'en cas d'absorption $w = 0$. Le flux étudié est alors estimé comme la moyenne de poids w sur les n photons suivis. Reste à savoir d'où partent les photons et dans quelle direction. Comme le milieu est uniforme, la distribution des positions d'émissions est uniforme. Comme les molécules sont à l'équilibre thermodynamique local, leur émission est isotrope et la distribution des directions de départ des photons est isotrope.

Remarque : la description que nous venons de faire peut laisser à penser que lorsque nous adoptons une vision analogue, il n'y a aucune souplesse algorithmique. Ce n'est pas le cas. L'algorithme est d'abord donné en ces termes, c'est à dire comme une traduction stricte de la physique des photons, mais ensuite nous conservons toute la liberté offerte par la théorie de Monte Carlo, notamment avec la possibilité d'élaborer des stratégies de réduction de variance.

Toujours sur notre même premier exemple, si le milieu est très absorbant, la plupart des photons seront absorbés avant d'atteindre la frontière et auront un poids nul. Les photons émis près du bord et partant dans une direction tournée vers le bord seront rares et pourtant ce seront eux qui contribueront avec un poids non nul. La variance de l'estimateur sera donc très forte et il faudra suivre un très grand nombre de photons pour que l'incertitude de cet estimateur soit acceptable. Nous pourrions alors choisir de ne plus échantillonner les positions d'émission de façon uniforme, de favoriser les émissions proches du bord, et d'introduire un terme correctif dans l'expression du poids initial de façon à ce que l'estimateur reste non biaisé. Ce n'est rien d'autre qu'une stratégie d'échantillonnage par importance mais nous voyons bien que, partant d'un énoncé purement analogue, l'algorithme finalement utilisé peut s'écarter fortement de la physique des photons. Pourtant, pour ce type de stratégie, nous parlons encore de vision analogue. Il en va de même lorsque nous faisons appel à la réciprocité des chemins lumineux. C'est souvent intéressant lorsque notre observable ne peut recevoir de contribution que dans un espace de définition restreint. Par exemple, admettons que nous considérons des sources de photons provenant du Soleil et que nous voulons estimer la luminance en une position \mathbf{x} et dans une direction donnée \mathbf{u} . La luminance correspond aux photons passant en \mathbf{x} par unité de surface et dans la direction \mathbf{u} par unité d'angle solide. Si \mathbf{u} n'est pas dans la direction du Soleil, en partant du Soleil aucun photon ne se retrouvera exactement en \mathbf{x} dans la direction \mathbf{u} . Les algorithmes analogues ne sont donc pas utilisables au sens strict. Mais il sera aisé de partir du détecteur (de \mathbf{x} dans la direction $-\mathbf{u}$) et de suivre les photons dans des trajectoires réciproques et donc compter ceux qui atteignent le soleil, qui lui occupe un angle solide fini. Nous parlons alors de Monte Carlo réciproque mais comme la réciprocité du rayonnement nous permet de remonter les trajectoires des photons exactement de la même façon que nous les descendons, ces Monte Carlo réciproques pourront être encore classés dans les approches analogues.

La vision intégrale ne se pense qu'à partir du formalisme. Sans la nommer, c'est cette approche que nous avons pratiquée au Chap. 1 pour la cinétique chimique. Nous parcourions alors une dimension temporelle et l'atténuation s'effectuait le long de cette dimension en 1D. Comme nous considérons l'équation de transfert radiatif en stationnaire, si nous n'avions pas de diffusion nous pourrions établir un parallèle strict où le temps parcouru dans la cinétique chimique serait remplacé par la distance parcourue en 1D le long d'un rayon. Mais avec la diffusion multiple, la dimension du problème passe de 1 à une infinité : au moment de l'émission d'un photon, rien ne limite a priori le nombre de diffusions qu'il subira avant de terminer sa trajectoire et chaque segment entre deux

diffusions introduit une dimension supplémentaire (espace des trajectoires sans diffusion, espace des trajectoires avec une diffusion exactement, espace des trajectoires avec deux diffusions exactement, etc). Cette dimension infinie ne pose pas de difficulté majeure, ce qui est une des plus grandes forces de la méthode de Monte Carlo. Ce constat est valable aussi bien dans la vision analogue que dans la vision intégrale. Elle demande néanmoins une attention spécifique et nous nous y consacrerons dans la Sec. 2.3.2. Ici, pour commencer à faire sentir ce qu'est la vision intégrale nous allons revenir à l'exemple de l'estimation d'un flux monochromatique à la frontière d'un volume fermé en masquant la diffusion multiple derrière l'idée d'un chemin de longueur l , depuis la position d'émission \mathbf{x} dans la direction \mathbf{u} , jusqu'à la première traversée de la frontière en supposant qu'il n'y a pas d'absorption le long du chemin. Le chemin en question est un chemin de multi-diffusions mais nous n'en parlons pas à ce stade : nous admettons seulement qu'il y a une distribution de ces longueurs de premier passage à la frontière que nous notons $p_{\mathcal{L}}(l|\mathbf{x}, \mathbf{u})$. Formellement, le flux s'écrit alors :

$$\Phi(\Omega_X \rightarrow \partial\Omega_X) = \int_{\Omega_X} d\mathbf{x} \int_{4\pi} d\mathbf{u} \int_0^{+\infty} p_{\mathcal{L}}(l|\mathbf{x}, \mathbf{u}) dl k_a L^{eq}(T) \exp(-k_a l). \quad (2.45)$$

L'intégrale sur Ω_X traduit le fait qu'il y a des photons émis en tous les points \mathbf{x} du volume. L'intégrale sur 4π traduit le fait qu'il y a des émissions dans toutes les directions \mathbf{u} de la sphère unité. En chaque point et chaque direction, la densité de puissance émise est $k_a L^{eq}(T)$. L'intégrale sur les longueurs l pondérée par $p_{\mathcal{L}}(l|\mathbf{x}, \mathbf{u})$ traduit la diffusion multiple. L'atténuation $\exp(-k_a l)$ traduit l'absorption le long du chemin de diffusion multiple. Cette écriture est typique de la physique du transfert radiatif mais n'a à ce stade aucun lien avec la méthode de Monte Carlo.

Pour aller vers Monte Carlo, l'idée est de transformer cette expression en l'espérance d'une variable aléatoire. Le motif $\int_0^{+\infty} p_{\mathcal{L}}(l|\mathbf{x}, \mathbf{u}) dl$ rappelle déjà une espérance : une intégrale pondérée par une densité de probabilité. Ce sera souvent le cas. Certaines parties du modèle physique seront énoncées en termes de variables aléatoires et la première expression de la grandeur à estimer pourra contenir les éléments d'une écriture en espérance. Nous pourrions alors choisir de les conserver (utiliser les variables aléatoires "naturelles") où choisir de les retravailler pour faire apparaître d'autres variables aléatoires. Ici, nous allons conserver la distribution des longueurs de la diffusion multiple et dire que nous disposons déjà d'une variable aléatoire \mathcal{L} dont l est une réalisation. Par contre, ce n'est pas le cas pour les deux premières intégrales. Nous introduisons alors de façon tout à fait arbitraire deux variables aléatoires :

- \mathbf{X} définie sur Ω_X , de densité de probabilité $p_{\mathbf{X}}$;
- \mathbf{U} définie sur la sphère unité, de densité de probabilité $p_{\mathbf{U}}$.

Nous pouvons alors écrire :

$$\Phi(\Omega_X \rightarrow \partial\Omega_X) = \int_{\Omega_X} p_{\mathbf{X}}(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \int_{4\pi} p_{\mathbf{U}}(\mathbf{u}) d\mathbf{u} \int_0^{+\infty} p_{\mathcal{L}}(l|\mathbf{x}, \mathbf{u}) dl \frac{k_a L^{eq}(T) \exp(-k_a l)}{p_{\mathbf{X}}(\mathbf{x}) p_{\mathbf{U}}(\mathbf{u})}. \quad (2.46)$$

Cette écriture est bien l'espérance d'une variable aléatoire W qui sera notre variable aléatoire *poids de Monte Carlo*. Celle ci est définie par le fait qu'une réalisation w de W est obtenue en commençant par une réalisation \mathbf{x} de la variable aléatoire \mathbf{X} , puis une réalisation \mathbf{u} de la variable aléatoire \mathbf{U} et enfin une réalisation l de la variable aléatoire \mathcal{L} , pour obtenir $w = \frac{k_a L^{eq}(T) \exp(-k_a l)}{p_{\mathbf{X}}(\mathbf{x}) p_{\mathbf{U}}(\mathbf{u})}$. Nous pourrions également noter :

$$\Phi(\Omega_X \rightarrow \partial\Omega_X) = \mathbb{E}(W) \quad (2.47)$$

avec

$$W = \frac{k_a L^{eq}(T) \exp(-k_a \mathcal{L})}{p_{\mathbf{X}}(\mathbf{X}) p_{\mathbf{U}}(\mathbf{U})}. \quad (2.48)$$

Si nous choisissons $p_{\mathbf{X}}(\mathbf{X}) = 1/V$ et $p_{\mathbf{U}}(\mathbf{U}) = 1/4\pi$, c'est-à-dire si nous choisissons de distribuer les positions et les directions d'émissions comme dans la vision analogue, alors le poids de Monte Carlo devient $W = 4\pi V k_a L^{eq}(T) \exp(-k_a \mathcal{L})$, c'est-à-dire un poids très proche de celui que nous

avons construit pour illustrer la vision analogue. Il s'agit du poids initial précédent (la puissance totale émise par le volume) multiplié par l'atténuation exponentielle liée à l'absorption le long d'une trajectoire dont la longueur est la variable aléatoire \mathcal{L} . Précédemment, ce poids initial était multiplié par 0 ou par 1 selon que le photon était absorbé ou non avant d'atteindre la frontière. Les absorptions étaient discrètes, ici elles sont continues le long du chemin de diffusion multiple. Nous voyons que nous sommes partis d'une vision intégrale mais que l'algorithme que nous obtenons n'est pas loin d'une vision analogue. Il suffit pour cela d'imaginer un faisceau suivant une trajectoire de diffusion multiple (en regroupant tous les photons qui vivent les mêmes diffusions) et s'atténuant selon la loi de Beer de l'absorption. La séparation entre vision analogue et vision intégrale est donc artificielle à de nombreux points de vue. Il n'est par contre pas artificiel du tout de faire les deux observations suivantes :

- quand nous partons d'une vision analogue, il y a beaucoup de confiance et de souplesse à gagner à prendre l'habitude d'écrire systématiquement les formulations intégrales ;
- quand nous partons d'une vision intégrale, il y a beaucoup de confiance et de souplesse à gagner à prendre le temps de construire une lecture intuitive de l'algorithme en termes de variables aléatoires et de chemins.

Par la suite, nous passerons donc d'un point de vue à l'autre sans plus chercher à prévenir le lecteur.

Pour finir cette introduction à l'approche intégrale, faisons l'effort de transformer cette intégrale afin de retrouver exactement l'algorithme analogue. Cette transformation est importante dans notre thèse car nous l'avons déjà utilisée en cinétique chimique, mais surtout parce que nous en aurons besoin à chaque fois que nous souhaiterons faire appel au concept de collision nulle : si nous en restons à une absorption continue (le poids de Monte Carlo contient l'exponentielle d'une atténuation de Beer), alors le problème n'est pas posé en termes de collisions, et nous ne pouvons pas rajouter de collisions nulles. Donc, quand nous rencontrerons une atténuation exponentielle, nous la traduirons systématiquement de la façon ci-dessous (y compris lorsque le coefficient d'extinction est hétérogène).

Il suffit de réécrire l'exponentielle comme une intégrale (entre la longueur l du chemin de diffusion multiple et $+\infty$) :

$$\exp(-k_a l) = \int_l^{+\infty} k_a \exp(-k_a l') dl'. \quad (2.49)$$

Ensuite étendons l'intégrale le long du chemin de diffusion multiple (entre 0 et l), en intégrant une fonction nulle (on note $\mathcal{H}(l' > l) = 0$ lorsque $l' < l$ et $\mathcal{H}(l' > l) = 1$ lorsque $l' > l$) :

$$\exp(-k_a l) = \int_0^{+\infty} \mathcal{H}(l' > l) k_a \exp(-k_a l') dl'. \quad (2.50)$$

Nous reconnaissons alors une distribution exponentielle sur $[0, +\infty[$ et définissons une variable aléatoire \mathcal{L}' de densité de probabilité $p_{\mathcal{L}'}(l') = k_a \exp(-k_a l')$. Ainsi, l'exponentielle de Beer se lit comme une espérance :

$$\exp(-k_a l) = \int_0^{+\infty} p_{\mathcal{L}'}(l') dl' \mathcal{H}(l' > l), \quad (2.51)$$

soit

$$\exp(-k_a l) = \mathbb{E}(\mathcal{H}(L' > l)). \quad (2.52)$$

Nous retrouvons bien le fait que l'atténuation de Beer s'interprète comme une moyenne de 0 et de 1, ceci en lien avec l'interprétation de \mathcal{L}' comme une distance parcourue jusqu'à une collision (un libre parcours) : nous retenons $\mathcal{H}(\mathcal{L}' > l) = 1$ lorsque la collision (l'absorption) a lieu à une distance \mathcal{L}' plus grande que la longueur du chemin de diffusion multiple jusqu'à la frontière (après la traversée de la frontière), et nous retenons $\mathcal{H}(\mathcal{L}' > l) = 0$ lorsque la collision a lieu avant la frontière (le photon est absorbé avant d'atteindre la frontière).

Quand c'est nécessaire, nous voyons donc ici comment nous pouvons partir d'une formulation intégrale, obtenue à partir de l'équation de transfert radiatif sans aucune interprétation statistique, puis réintroduire un point de vue statistique pour obtenir finalement l'expression suivante :

$$\Phi(\Omega_X \rightarrow \partial\Omega_X) = \int_{\Omega_X} p_{\mathbf{X}}(\mathbf{x})d\mathbf{x} \int_{4\pi} p_{\mathbf{U}}(\mathbf{u})d\mathbf{u} \int_0^{+\infty} p_{\mathcal{L}}(l|\mathbf{x}, \mathbf{u})dl \int_0^{+\infty} p_{\mathcal{L}'}(l')dl'\mathcal{H}(l' > l) \frac{k_a L^{eq}(T)}{p_{\mathbf{X}}(\mathbf{x})p_{\mathbf{U}}(\mathbf{u})}, \quad (2.53)$$

ou encore

$$\Phi(\Omega_X \rightarrow \partial\Omega_X) = \mathbb{E}(W'), \quad (2.54)$$

avec

$$W' = H(\mathcal{L}' > \mathcal{L}) \frac{k_a L^{eq}(T)}{p_{\mathbf{X}}(\mathbf{X})p_{\mathbf{U}}(\mathbf{U})}, \quad (2.55)$$

et en prenant $p_{\mathbf{X}}(\mathbf{X}) = 1/V$ et $p_{\mathbf{U}}(\mathbf{U}) = 1/4\pi$,

$$W' = \mathcal{H}(\mathcal{L}' > \mathcal{L})4\pi V k_a L^{eq}(T), \quad (2.56)$$

ce qui nous redonne exactement l'algorithme analogue : nous tirons aléatoirement une position dans le volume de façon uniforme, une direction de façon isotrope, partant de ce point et dans cette direction, nous suivons un chemin de diffusion multiple jusqu'à la frontière pour trouver la longueur du chemin ; enfin nous tirons aléatoirement une distance jusqu'à absorption et si cette distance est plus grande que la longueur du chemin nous retenons le poids $4\pi V k_a L^{eq}(T)$, (la puissance totale émise par le volume) sinon nous retenons zéro. Nous sommes partis de l'écriture intégrale et nous retrouvons la vision analogue. Nous aurions aussi pu partir de l'algorithme analogue et traduire chacun des tirages en termes d'espérance pour parvenir exactement au même stade.

2.3.2 Rappel de notre problématique : estimation statistique d'un flux moyen

Revenons au cœur de notre sujet de thèse, c'est-à-dire au calcul du flux moyen tel qu'introduit au début de la thèse. Comme il a été énoncé, l'objectif est d'estimer les variations du flux moyen lorsque la concentration d'un gaz à effet de serre est modifiée, autrement dit d'estimer la sensibilité de la grandeur

$$\bar{\phi} = \int_{\Delta t} \frac{1}{\Delta t} dt \int_{TOA} \frac{1}{S} dS(\mathbf{x}) \int_0^{+\infty} d\nu \int_{2\pi} \|\mathbf{u} \cdot \mathbf{n}\| d\mathbf{u} L_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t), \quad (2.57)$$

par la méthode de Monte Carlo, et d'assurer un niveau de précision permettant de regarder le calcul comme un résultat de référence. La configuration climatique est représentée sur la Fig. 2.1. Nous avons vu que, de ce point de vue, la méthode est bien adaptée car elle aborde l'estimation des intégrales multiples, potentiellement jusqu'à la dimension infinie, sans perdre la possibilité d'associer à chaque résultat une quantification de l'incertitude. Même si la diffusion multiple fait intervenir un nombre infini d'intégrales emboîtées, la méthode de Monte Carlo regarde l'écriture intégrale correspondante comme l'espérance d'une variable aléatoire scalaire unique : la variable aléatoire poids. L'estimateur est la moyenne de n réalisations du poids et l'incertitude est $\frac{1}{\sqrt{n}}$ fois l'écart type de ces n réalisations.

Pour estimer le flux moyen (Eq. 2.57), il suffit d'introduire des densités de probabilité arbitraires pour formuler celui-ci comme une espérance. Certaines sont "naturelles" au sens où la définition de la grandeur étudiée contient déjà une proposition probabiliste. Le flux moyen qui nous intéresse est moyenné sur une période de temps Δt avec une pondération uniforme des dates au sein de cette période de temps. Nous pouvons donc choisir d'utiliser une variable aléatoire \mathcal{T} distribuée uniformément sur la période d'intégration et de densité de probabilité $p_{\mathcal{T}}(t) = \frac{1}{\Delta t}$. Le flux est aussi moyenné uniformément sur la surface S de la planète, donc nous sommes invités à commencer par utiliser une variable aléatoire \mathbf{X} uniforme de densité de probabilité $p_S(\mathbf{x}) = \frac{1}{S}$. Par contre, la

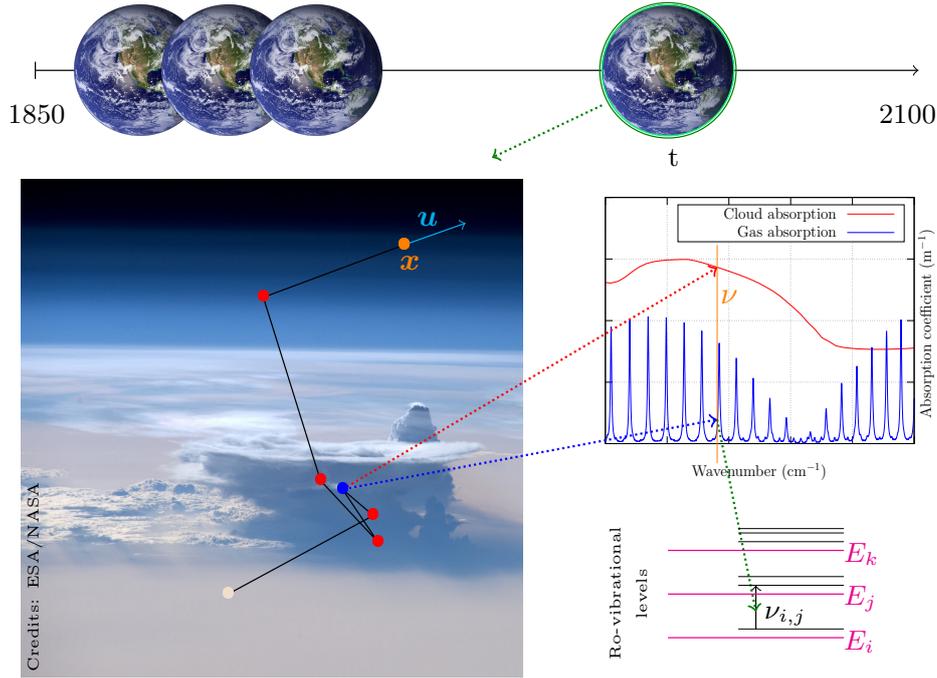


FIGURE 2.1 – Figure illustrant la complexité du domaine d’intégration. La densité de flux au sommet de l’atmosphère, à un endroit donné et à un moment donné, est une double intégrale : sur toutes les fréquences et sur l’espace des trajectoires des photons à diffusion multiple. Cette densité de flux est intégrée sur toutes les positions et sur une période climatique. L’état thermodynamique local de l’atmosphère (température T , pression totale P , pression partielle P_i pour l’espèce i) est différent à chaque instant au cours de cette période climatique, ce qui se traduit par un spectre de raies variant dans le temps, associé à des transitions d’états moléculaires élargis par des décalages de fréquences et des collisions.

définition du flux elle-même ne suggère rien en ce qui concerne les deux autres intégrales : l’intégrale fréquentielle et l’intégrale sur les directions.

Nous introduisons donc arbitrairement une variable aléatoire \mathcal{N} distribuée sur la plage fréquentielle $[0, +\infty]$ (l’ensemble du spectre), de densité de probabilité $p_{\mathcal{N}}$, et une variable aléatoire \mathbf{U} distribuée sur l’hémisphère sortant (admettons que nous étudions l’émission thermique), de densité de probabilité $p_{\mathbf{U}}$. Cela nous permet d’écrire :

$$\bar{\phi} = \int_{\Delta t} p_{\mathcal{T}}(t) dt \int_{TOA} p_S(\mathbf{x}) dS(\mathbf{x}) \int_0^{+\infty} p_{\mathcal{N}}(\nu) d\nu \int_{2\pi} p_{\mathbf{U}}(\mathbf{u}) d\mathbf{u} \frac{1}{\Delta t} \frac{1}{S} \frac{\|\mathbf{u} \cdot \mathbf{n}\| L_{\nu}(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t)}{p_{\mathcal{T}}(t) p_S(\mathbf{x}) p_{\mathcal{N}}(\nu) p_{\mathbf{U}}(\mathbf{u})}, \quad (2.58)$$

soit

$$\bar{\phi} = \int_{\Delta t} p_{\mathcal{T}}(t) dt \int_{TOA} p_S(\mathbf{x}) dS(\mathbf{x}) \int_0^{+\infty} p_{\mathcal{N}}(\nu) d\nu \int_{2\pi} p_{\mathbf{U}}(\mathbf{u}) d\mathbf{u} \frac{\|\mathbf{u} \cdot \mathbf{n}\| L_{\nu}(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t)}{p_{\mathcal{N}}(\nu) p_{\mathbf{U}}(\mathbf{u})}. \quad (2.59)$$

Dans la suite de cette thèse, nous ferons deux choix très simples pour les deux densités de probabilités restantes, $p_{\mathcal{N}}$ et $p_{\mathbf{U}}$. Pour cela, nous partons de l’idée qu’au tout premier ordre, l’émission thermique de la Terre (sol et atmosphère), à chaque point du globe et à chaque date, s’apparente à celle d’un corps noir isotherme et que cette température est inférieure à la température maximum observée que nous prenons à $T_{max} = 300\text{K}$. Ce modèle de corps noir nous conduit à choisir une distribution angulaire proportionnelle au cosinus de l’angle avec la direction verticale \mathbf{n} , soit :

$$p_{\mathbf{U}}(\mathbf{u}) = \frac{\mathbf{u} \cdot \mathbf{n}}{\pi}. \quad (2.60)$$

Pour la distribution fréquentielle, ce même modèle d’un corps noir isotherme nous conduirait à utiliser la distribution de Planck. Mais nous ne connaissons pas localement et à chaque date la

température du corps noir équivalent au flux émis vers l'espace. Nous retenons quand même la distribution de Planck mais en choisissant la température T_{max} . La raison pour laquelle nous utilisons la valeur maximum de température est que pour les hautes fréquences, la luminance du corps noir augmente très fortement avec la température. En retenant une température trop basse, nous prenons le risque que les hautes fréquences soient fortement sous-échantillonnées. Bien sûr, l'estimateur reste non-biaisé quelle que soit la distribution fréquentielle choisie pour l'échantillonnage : le poids de Monte Carlo est en $\frac{1}{p_{\mathcal{N}}(\nu)}$ et donc une trop faible valeur de $p_{\mathcal{N}}(\nu)$ sera compensée rigoureusement par un poids plus élevé. Mais cela sera au prix de la variance, donc du besoin d'un plus grand nombre de réalisations pour atteindre la précision atteinte. En retenant la distribution de Planck à la température T_{max} , nous n'assurons en aucun cas un échantillonnage optimum, mais nous garantissons qu'aucun comportement pathologique ne sera rencontré. Nous utilisons donc :

$$p_{\mathcal{N}}(\nu) = \frac{\pi L_{\nu}^{eq}(T_{max})}{\sigma T_{max}^4}, \quad (2.61)$$

avec $\int L_{\nu}^{eq} d\nu = \sigma T_{max}^4 / \pi$ assurant la normalisation.

Ces choix de distributions spatiales et angulaires nous conduisent à :

$$\bar{\phi} = \int_{\Delta t} p_{\mathcal{T}}(t) dt \int_{TOA} p_S(\mathbf{x}) dS(\mathbf{x}) \int_0^{+\infty} p_{\mathcal{N}}(\nu) d\nu \int_{2\pi} p_U(\mathbf{u}) d\mathbf{u} \sigma T_{max}^4 \frac{L_{\nu}(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t)}{L_{\nu}^{eq}(T_{max})}, \quad (2.62)$$

c'est-à-dire à la définition suivante du poids de Monte Carlo W :

$$\bar{\phi} = \mathbb{E}(W), \quad (2.63)$$

avec

$$W = \sigma T_{max}^4 \frac{L_{\mathcal{N}}(\mathbf{X}, \mathbf{U}, \mathcal{T})}{L_{\mathcal{N}}^{eq}(T_{max})}. \quad (2.64)$$

Cependant, le champ de luminance n'est pas connu au préalable et il nous faudrait donc le calculer. Mais sous réserve qu'il soit possible de formuler cette luminance elle-même comme une espérance, nous pourrions nous servir du fait que l'espérance d'une fonction linéaire d'une espérance est elle-même une espérance : $\mathbb{E}(X) = \mathbb{E}[f(\mathbb{E}(X))]$. Dans ce cas, la luminance ne sera jamais calculée explicitement : le flux radiatif sera entièrement décrit sous forme intégrale (une seule espérance), une formulation qui combinera les intégrales que nous venons de décrire avec celles de la luminance dans un seul problème intégral. Donc, nous admettrons que nous saurons définir une variable aléatoire poids $W_L(\mathbf{x}, \mathbf{u}, \nu, t)$ dont l'espérance est la luminance $L_{\nu}(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t)$:

$$L_{\nu}(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) = \mathbb{E}(W_L(\mathbf{x}, \mathbf{u}, \nu, t)). \quad (2.65)$$

Ce poids W_L sera construit sur la base d'un *chemin radiatif*, dans l'esprit de l'illustration que nous avons faite des algorithmes analogues dans la section précédente. Le poids de Monte Carlo du problème dans son ensemble, celui permettant d'estimer $\bar{\phi}$ sans passer par le calcul explicite de la luminance, sera alors :

$$W = \sigma T_{max}^4 \frac{W_L(\mathbf{X}, \mathbf{U}, \mathcal{N}, \mathcal{T})}{L_{\mathcal{N}}^{eq}(T_{max})}. \quad (2.66)$$

La synthèse est la suivante : chaque réalisation de Monte Carlo consistera en :

- un tirage d'un temps (échantillonnage de \mathcal{T}) ;
- un tirage d'une position au sommet de l'atmosphère (échantillonnage de \mathbf{X}) ;
- un tirage d'une fréquence (échantillonnage de \mathcal{N}) ;
- un tirage d'une direction d'échappement vers l'espace (échantillonnage de \mathbf{U}) ;
- un tirage d'un chemin radiatif (qui conduit à l'échantillonnage de W_L) ;

— le calcul du poids selon l'Eq. 2.66.

La prochaine étape, dans les deux sections qui suivent, sera donc de définir W_L (formuler la luminance comme une espérance). Nous retrouverons les mêmes enjeux que ceux de la cinétique chimique, en commençant par la définition d'une variable aléatoire *libre parcours* là où nous avons introduit le *libre temps*. Puis, nous aborderons les milieux hétérogènes avec le concept de *collision nulle* là où en chimie nous avons parlé de *réaction nulle*. Tout cela pour préparer la suite du chapitre qui sera intégralement tournée vers la prise en compte d'une modélisation raie-par-raie du coefficient d'absorption.

2.3.3 Formulation statistique de la luminance

Dans cette section, il s'agira de construire un espace de chemins et d'y associer une variable aléatoire dont l'espérance sera la luminance monochromatique dont nous avons besoin dans les Eq. 2.62, Eq. 2.64 et Eq. 2.66. L'essentiel de cette question (écrire la luminance comme une espérance) a déjà été abordé dans le chapitre précédent. En effet, pour aborder la cinétique chimique par Monte Carlo, nous avons traduit l'équation cinétique en des termes statistiques et cela nous a conduit à échantillonner des temps de réaction. L'équation de transfert radiatif, comme toutes les équations de transports linéaires, est aussi une équation cinétique. En toute généralité, elle est spatio-temporelle alors que notre cinétique chimique était purement temporelle. Mais nous étudions le transfert radiatif au régime stationnaire (nous négligeons les temps de parcours des photons devant les temps caractéristiques de la physique atmosphérique). Donc, en pratique, notre équation de cinétique radiative est purement spatiale. Le parallèle sera très fort avec une cinétique purement temporelle : nous échantillonnerons des *distances* de collision au lieu d'échantillonner des *temps* de réaction, la logique sera tout à fait semblable. La nouveauté sera la physique de la collision elle-même qui impliquera bien la possibilité d'une réaction (rôle joué par le terme d'émission thermique), mais aussi un changement de direction : l'équation de transfert radiatif porte sur l'espace de phase et les collisions peuvent être des absorptions mais aussi des diffusions. La traduction statistique de l'équation de transfert radiatif que nous proposons maintenant commencera donc exactement comme celle de la cinétique chimique, mais nous devrons ensuite travailler sur la diffusion et notamment sur le caractère récursif du processus diffusif : la diffusion multiple.

Notre point de départ est l'équation de transfert radiatif (Eq. 2.44) que nous avons écrite sous la forme suivante (pour un milieu à indice de réfraction uniforme) :

$$\frac{1}{c} \frac{\partial L}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \text{grad}_X L_\nu = -(k_{a,\nu} + k_{s,\nu}) L_\nu + k_{a,\nu} L_\nu^{eq} + k_{s,\nu} \int_{4\pi} L'_\nu p(\mathbf{u}; \mathbf{u}') d\mathbf{u}'. \quad (2.67)$$

Sans diffusion Si nous nous plaçons en régime stationnaire (le temps de parcours des photons est négligeable devant les autres temps caractéristiques du reste de la physique atmosphérique) en négligeant la diffusion dans un premier temps et si nous faisons l'hypothèse que la luminance entrante $L_\nu^{\partial\Omega}$ est connue à la frontière $\partial\Omega$ du domaine atmosphérique Ω (e.g. dans l'infrarouge nous supposons que le sol serait un corps noir à une température donnée et que le rayonnement entrant au sommet de l'atmosphère est nul), alors le problème s'écrit :

$$\begin{cases} \mathbf{u} \cdot \text{grad}_X L_\nu = -k_{a,\nu} L_\nu + k_{a,\nu} L_\nu^{eq} & \forall \mathbf{x} \in \Omega, \quad \forall \mathbf{u} \in \mathcal{S}^2 \\ L_\nu = L_\nu^{\partial\Omega} & \forall \mathbf{x} \in \partial\Omega, \quad \forall \mathbf{u} \in \mathcal{H}(\mathbf{x}, \mathbf{n}^{\partial\Omega}), \end{cases} \quad (2.68)$$

où $\mathcal{H}(\mathbf{x}, \mathbf{n}^{\partial\Omega})$ est l'hémisphère autour de la normale entrante à la frontière en \mathbf{x} . Comme nous avons enlevé la diffusion et qu'il n'y a pas non plus de réflexions à la frontière, le problème peut se poser indépendamment pour chaque ligne de visée (chaque droite orientée traversant Ω). Ainsi pour chaque position \mathbf{y} à la frontière et chaque direction entrante \mathbf{u} à cette position, nous pouvons définir une abscisse curviligne σ le long de la droite (\mathbf{y}, \mathbf{u}) et faire un changement de variable en

utilisant une nouvelle fonction pour la luminance, cette fois une fonction à une seule variable : $I_\nu \equiv I_\nu(\sigma, t) = L_\nu(\mathbf{y} + \sigma\mathbf{u}, \mathbf{u}, t)$. En notant $I_\nu^0 = L_\nu^{\partial\Omega}(\mathbf{y}, \mathbf{u}, t)$ le problème devient :

$$\begin{cases} \frac{dI_\nu}{d\sigma} = -k_{a,\nu}I_\nu + k_{a,\nu}I_\nu^{eq} & \forall \sigma > 0 \\ I_\nu(0) = I_\nu^0, \end{cases} \quad (2.69)$$

où $k_{a,\nu}$ est une fonction de σ via $k_{a,\nu} \equiv k_{a,\nu}(\mathbf{y} + \sigma\mathbf{u}, t)$. Nous voyons bien qu'à ce stade, pour chaque date t donnée (pour un état donné de l'atmosphère), le problème est rigoureusement identique à celui de l'Eq. 1.25 du chapitre précédent. Nous avons donc une similitude stricte entre la cinétique chimique que nous avons introduite au début de cette thèse et le transfert radiatif en milieu purement absorbant avec des parois noires. L'abscisse curviligne σ (l'espace) joue ici le rôle que jouait le temps t en chimie, le coefficient d'absorption $k_{a,\nu}$ (fonction de l'espace) correspond à la fréquence réactionnelle k_E (fonction du temps), la luminance d'équilibre I_ν^{eq} (fonction de l'espace) correspond à γ_E^* (fonction du temps), et la luminance incidente à la frontière I_ν^0 est l'équivalent du taux de conversion initial. Nous pouvons donc écrire la luminance (à toute abscisse le long de la ligne de visée) comme l'espérance d'une variable aléatoire, exactement de la même façon que nous l'avons faite dans la Sec. 1.5 pour le taux de conversion (à tout instant après l'instant initial). Cela nous conduit à définir une variable aléatoire *libre parcours* que nous noterons \mathcal{L} de la même façon que nous avons introduit la variable aléatoire *libre temps* \mathcal{T} en chimie. La luminance en $\sigma > 0$ s'écrit alors :

$$I_\nu(\sigma, t) = \int_0^{+\infty} p_{\mathcal{L}}(l) dl \left[\begin{array}{l} \mathcal{H}(\sigma - l < 0) I_\nu^0 \\ + \mathcal{H}(\sigma - l > 0) I_\nu^{eq}(\sigma - l), \end{array} \right] \quad (2.70)$$

soit

$$I_\nu(\sigma, t) = \mathbb{E} \left[\begin{array}{l} \mathcal{H}(\sigma - \mathcal{L} < 0) I_\nu^0 \\ + \mathcal{H}(\sigma - \mathcal{L} > 0) I_\nu^{eq}(\sigma - \mathcal{L}), \end{array} \right] \quad (2.71)$$

où $p_{\mathcal{L}}$ est la densité de probabilité de \mathcal{L} :

$$p_{\mathcal{L}}(l) = k_{a,\nu}(\mathbf{y} + (\sigma - l)\mathbf{u}, t) \exp\left(-\int_0^l k_{a,\nu}(\mathbf{y} + (\sigma - l')\mathbf{u}, t) dl'\right). \quad (2.72)$$

Pour lire ces écritures dans les mêmes termes que ceux que nous avons utilisés pour la chimie, nous pouvons dire ici que pour estimer la luminance I_ν à l'abscisse curviligne σ (dans la direction \mathbf{u}), nous calculons le poids de Monte Carlo en tirant aléatoirement un libre parcours vers l'arrière (dans la direction $-\mathbf{u}$), selon une distribution exponentielle qui tient compte de l'hétérogénéité du coefficient d'absorption (la loi de Beer). Il y a deux cas de figure :

- si le libre parcours est plus long que la distance à la paroi, nous retenons la valeur de la luminance sortant de la paroi ;
- si le libre parcours est plus court que la distance à la paroi, nous retenons la valeur de la luminance d'équilibre au point correspondant.

La définition d'une abscisse curviligne σ et le changement de notation de L_ν à I_ν n'étaient utiles que pour établir le parallèle avec la cinétique chimique. Nous pouvons maintenant reprendre le même résultat en revenant à nos notations d'origine (sous les mêmes hypothèses) :

$$L_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) = \int_0^{+\infty} p_{\mathcal{L}}(l; \mathbf{x}, -\mathbf{u}, \nu, t) dl \left[\begin{array}{l} \mathcal{H}(l > l^{\partial\Omega}(\mathbf{x}, -\mathbf{u})) L_\nu^{\partial\Omega}(\mathbf{y}(\mathbf{x}, -\mathbf{u}), \mathbf{u}, t) \\ + \mathcal{H}(l < l^{\partial\Omega}(\mathbf{x}, -\mathbf{u})) L_\nu^{eq}(T(\mathbf{x} - l\mathbf{u}, t)) \end{array} \right], \quad (2.73)$$

où $\mathbf{y}(\mathbf{x}, -\mathbf{u})$ est la première intersection avec la frontière du domaine quand nous nous déplaçons depuis \mathbf{x} dans la direction $-\mathbf{u}$ et $l^{\partial\Omega}(\mathbf{x}, -\mathbf{u})$ la distance entre \mathbf{x} et $\mathbf{y}(\mathbf{x}, -\mathbf{u})$ avec :

$$p_{\mathcal{L}}(l; \mathbf{x}, -\mathbf{u}, \nu, t) = k_{a,\nu}(\mathbf{x} - l\mathbf{u}, t) \exp\left(-\int_0^l k_{a,\nu}(\mathbf{x} - l'\mathbf{u}, t) dl'\right). \quad (2.74)$$

Il en résulte que la variable aléatoire libre parcours \mathcal{L} est maintenant une fonction de la position dont nous partons, de la direction, de la fréquence et bien sûr de l'état de l'atmosphère à l'instant t . Nous écrirons donc $\mathcal{L} \equiv \mathcal{L}(\mathbf{x}, -\mathbf{u}, \nu, t)$. Finalement l'Eq. 2.73 est bien celle dont nous avons besoin dans les Eq. 2.62 et Eq. 2.64 (pour le calcul du flux sortant de l'atmosphère) et avec les notations que nous avons préparées pour cela, nous pouvons proposer l'expression suivante pour le poids W_L , ici en l'absence de diffusion atmosphérique et en l'absence de réflexion au sol :

$$W_L(\mathbf{x}, \mathbf{u}, \nu, t) = \begin{bmatrix} \mathcal{H}(\mathcal{L}(\mathbf{x}, -\mathbf{u}, \nu, t) > l^{\partial\Omega}(\mathbf{x}, -\mathbf{u})) & L_{\nu}^{\partial\Omega}(\mathbf{y}(\mathbf{x}, -\mathbf{u}), \mathbf{u}, t) \\ +\mathcal{H}(\mathcal{L}(\mathbf{x}, -\mathbf{u}, \nu, t) < l^{\partial\Omega}(\mathbf{x}, -\mathbf{u})) & L_{\nu}^{eq}(\mathbf{x} - l\mathbf{u}, t). \end{bmatrix} \quad (2.75)$$

Bien qu'élémentaire, l'Eq. 2.73 permet de se construire des images intéressantes. Nous constatons qu'en milieu homogène, la luminance est bien une contribution de la luminance du sol et de l'atmosphère. Si l'épaisseur optique tend vers l'infini, $\exp(-\tau) \rightarrow 0$, alors la luminance est égale à celle de l'atmosphère. A l'opposé, si l'épaisseur optique est faible, seule la contribution du sol sera d'importance.

Une puissance de la méthode Monte Carlo intégrale est que nous pouvons aisément faire correspondre une vision algorithmique à partir de l'expression intégrale. Plus généralement, il y aura toujours ce passage entre modèle physique, reformulation en espérance et interprétation algorithmique. Nous ne pouvons que mettre en avant le caractère remarquable de la méthode qui lie la physique théorique, les mathématiques probabilistes et l'informatique. Ainsi, voici l'algorithme correspondant à l'Eq. 2.73 :

Algorithm 7 Algorithme d'échantillonnage de $W_L(\mathbf{x}, \mathbf{u}, \nu, t)$.

- 1: Échantillonner l selon $p_{\mathcal{L}}(l)$
 - 2: **if** $l > l^{\partial\Omega}(\mathbf{x}, -\mathbf{u})$ **then**
 - 3: $w_L = L_{\nu}^{\partial\Omega}$
 - 4: **else**
 - 5: $w_L = L_{\nu}^{eq}(T)$
 - 6: **end if**
-

Avec diffusion et réflexion Rajouter la diffusion et de la réflexion n'est pas difficile. Dans une pensée analogue, il suffit de comprendre que l'algorithme que nous venons de décrire en absorption pure est un algorithme réciproque : nous suivons le chemin radiatif à l'envers et lorsque nous trouvons une position d'absorption (à la fin du libre parcours d'absorption ou à la frontière), nous interprétons cette absorption comme une émission (nous retenons la luminance d'équilibre ou la luminance "émise" par la paroi). Rajouter de la diffusion ou de la réflexion à la frontière revient alors simplement à définir un libre parcours d'extinction (au lieu de la seule absorption), c'est-à-dire remplacer $k_{a,\nu}$ par $k_{e,\nu} = k_{a,\nu} + k_{s,\nu}$, et lorsque nous trouvons une position de collision (à la fin du libre parcours d'extinction ou à la frontière), nous interprétons cette collision :

- comme une émission ou une diffusion réciproque lorsque la collision est en volume : nous retenons la luminance d'équilibre à la température de l'atmosphère si c'est une émission, sinon nous poursuivons le chemin après diffusion ;

- comme une émission ou une réflexion réciproque lorsque la collision est en surface, et nous retenons la luminance d'équilibre à la température de la frontière si c'est une émission, sinon nous poursuivons le chemin après réflexion.

Dans cette pensée réciproque, pour les collisions en volume, la probabilité de retenir une émission est $\frac{k_{a,\nu}}{k_{e,\nu}}$, celle de retenir une diffusion $\frac{k_{s,\nu}}{k_{e,\nu}}$ (i.e. l'albédo de diffusion simple). Pour les collisions en surface, la probabilité de retenir une émission est l'émissivité ϵ_ν , celle de retenir une réflexion $1 - \epsilon_\nu$ (i.e. la réflectivité).

L'approche intégrale permet de valider et conforter cette construction intuitive. Nous allons le faire pour la diffusion seulement et pour cela repartons de l'Eq. 2.67. En nous plaçant en régime stationnaire, reconstruisons une équation équivalente à l'Eq. 2.68 mais cette fois en conservant la diffusion :

$$\begin{cases} \mathbf{u} \cdot \vec{\text{grad}}_X L_\nu = -k_{e,\nu} L_\nu + k_{e,\nu} L_\nu^* & \forall \mathbf{x} \in \Omega, \quad \forall \mathbf{u} \in \mathcal{S}^2 \\ L_\nu = L_\nu^{\partial\Omega} & \forall \mathbf{x} \in \partial\Omega, \quad \forall \mathbf{u} \in \mathcal{H}(\mathbf{x}, \mathbf{n}^{\partial\Omega}). \end{cases} \quad (2.76)$$

Nous avons pour cela introduit la notation suivante :

$$L_\nu^* = \frac{k_{a,\nu}}{k_{e,\nu}} L_\nu^{eq} + \frac{k_{s,\nu}}{k_{e,\nu}} \int_{4\pi} L'_\nu p(\mathbf{u}; \mathbf{u}') d\mathbf{u}'. \quad (2.77)$$

Comme l'Eq. 2.76 a exactement la même forme que l'Eq. 2.68, nous pouvons directement réinvestir les développements formels précédents et obtenir l'équivalent de l'Eq. 2.73 :

$$L_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) = \int_0^{+\infty} p_{\mathcal{L}}(l; \mathbf{x}, -\mathbf{u}, \nu, t) dl \left[\begin{array}{l} \mathcal{H}(l > l^{\partial\Omega}(\mathbf{x}, -\mathbf{u})) L_\nu^{\partial\Omega}(\mathbf{y}(\mathbf{x}, -\mathbf{u}), \mathbf{u}, t) \\ + \mathcal{H}(l < l^{\partial\Omega}(\mathbf{x}, -\mathbf{u})) L_\nu^*(\mathbf{x} - l\mathbf{u}, t). \end{array} \right] \quad (2.78)$$

avec

$$p_{\mathcal{L}}(l; \mathbf{x}, -\mathbf{u}, \nu, t) = k_{e,\nu}(\mathbf{x} - l\mathbf{u}, t) \exp\left(-\int_0^l k_{e,\nu}(\mathbf{x} - l'\mathbf{u}, t) dl'\right). \quad (2.79)$$

Mais L_ν^* n'est pas connue. Cependant, dans sa définition même, nous reconnaissons une espérance. En notant $P_{a,\nu} = \frac{k_{a,\nu}}{k_{e,\nu}}$ et $P_{s,\nu} = 1 - P_{a,\nu} = \frac{k_{s,\nu}}{k_{e,\nu}}$, nous voyons que L_ν^* est une moyenne de soit L_ν^{eq} , soit $\int_{4\pi} L'_\nu p(\mathbf{u}; \mathbf{u}') d\mathbf{u}'$. L'intégrale angulaire $\int_{4\pi} L'_\nu p(\mathbf{u}; \mathbf{u}') d\mathbf{u}'$ est elle-même une moyenne : en effet, la propriété de micro-réversibilité $p(\mathbf{u}; \mathbf{u}') = p(-\mathbf{u}'; -\mathbf{u})$ permet de montrer que $\int_{4\pi} p(\mathbf{u}; \mathbf{u}') d\mathbf{u}' = 1$ et que $p(\mathbf{u}; \mathbf{u}')$ est une densité de probabilité pour \mathbf{u}' . Nous pouvons donc écrire $L_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t)$ comme une espérance d'espérance (donc comme une espérance) :

$$L_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) = \int_0^{+\infty} p_{\mathcal{L}}(l; \mathbf{x}, -\mathbf{u}, \nu, t) dl \left[\begin{array}{l} \mathcal{H}(l > l^{\partial\Omega}(\mathbf{x}, -\mathbf{u})) L_\nu^{\partial\Omega}(\mathbf{y}(\mathbf{x}, -\mathbf{u}), \mathbf{u}, t) \\ + \mathcal{H}(l < l^{\partial\Omega}(\mathbf{x}, -\mathbf{u})) \left[\begin{array}{l} P_{a,\nu} L_\nu^{eq}(\mathbf{x} - l\mathbf{u}) \\ + P_{s,\nu} \int_{4\pi} p(-\mathbf{u}'; -\mathbf{u}) d\mathbf{u}' L_\nu(\mathbf{x} - l\mathbf{u}, \mathbf{u}', t) \end{array} \right] \end{array} \right]. \quad (2.80)$$

Nous venons déjà d'emboîter trois moyennes : celle sur les libres parcours, celle correspondant au choix d'une absorption ou d'une diffusion, et celle sur les angles de diffusion. Mais bien sûr, pour obtenir $L_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t)$, dans le cas de la diffusion $L_\nu(\mathbf{x} - l\mathbf{u}, \mathbf{u}', t)$ reste inconnu. Nous en sommes encore au stade où l'écriture intégrale que nous venons d'obtenir est une équation de Fredholm (L_ν est écrit comme une intégrale de L_ν). Mais sans le prouver ici, nous savons qu'en transfert radiatif, le développement de Neumann correspondant est convergent et nous pouvons donc reporter la même expression intégrale dans elle-même, de façon récursive, jusqu'à l'infini (i.e. utiliser l'équation 2.80 pour remplacer $L_\nu(\mathbf{x} - l\mathbf{u}, \mathbf{u}', t)$ dans la même équation 2.80). Nous retrouvons bien ainsi la récursion infinie de la diffusion multiple (l'espace des chemins de diffusion multiple est de dimension infinie).

Nous aboutissons ainsi à un nouvel algorithme de réalisation du poids W_L , cette fois avec diffusion. Partant de la position \mathbf{x} , pour une direction \mathbf{u} , à une fréquence ν ,

- nous tirons un libre parcours d'extinction l vers l'arrière (dans la direction $-\mathbf{u}$);
- si nous rencontrons la frontière avant l , l'algorithme s'arrête et nous retenons la luminance $L_\nu^{\partial\Omega}$ entrant dans l'atmosphère à cette frontière;
- sinon nous nous déplaçons de la distance l dans la direction $-\mathbf{u}$ et nous accédons au coefficient d'absorption et au coefficient de diffusion en ce nouveau point \mathbf{x}' ;
- avec ces deux coefficients nous calculons la probabilité d'absorption $P_{a,\nu}$ et nous réalisons un test de Bernoulli selon cette probabilité;
- si le test est positif l'algorithme s'arrête et nous retenons la luminance d'équilibre L_ν^{eq} à cette position;
- sinon nous tirons une direction de diffusion $-\mathbf{u}'$ selon la fonction de phase de diffusion pour une incidence dans la direction $-\mathbf{u}$ et nous reprenons l'algorithme au début avec les nouvelles position et direction \mathbf{x}' et \mathbf{u}' .

En présence d'une réflexion à la frontière, la seule différence est que nous rajoutons un test de Bernoulli à la frontière pour soit interrompre le chemin et retenir la luminance d'équilibre au point de frontière, soit tirer une direction de réflexion et reprendre l'algorithme à partir de ce point de frontière.

2.3.4 Les collisions nulles : traitement des milieux hétérogènes

Les algorithmes introduits précédemment ne sont pas directement praticables sans introduire un biais. En effet, il n'est pas possible d'échantillonner un chemin selon $p_{\mathcal{L}}(l)$ de manière analytique du fait de l'intégrale des propriétés optiques à l'intérieur de l'exponentielle. De plus, cette vision ne nous permet pas d'aller vers le couplage. Ces deux points, nous les avons abordés de manière très similaire en cinétique chimique. La cinétique d'une réaction chimique est décrite par la constante de vitesse qui dépend de la température. Dans une vision statistique d'une réaction, il faut échantillonner un temps de réaction selon la densité de probabilité $p_{\mathcal{T}}(\tau)$. Celle-ci est très similaire à $p_{\mathcal{L}}(l)$:

$$p_{\mathcal{L}}(l; \mathbf{x}, -\mathbf{u}, \nu, t) = k_{e,\nu}(\mathbf{x} - l\mathbf{u}, t) \exp\left(-\int_0^l k_{e,\nu}(\mathbf{x} - l'\mathbf{u}, t) dl'\right). \quad (2.81)$$

$$(2.82)$$

Par conséquent, un strict parallèle peut être fait entre ces deux expressions. La conséquence en est que le traitement appliqué dans un cas est applicable dans le second. En transfert radiatif, les événements fictifs seront utilisés de la même manière qu'en cinétique chimique. Dans les deux cas, l'idée est de pouvoir progresser dans le temps ou dans l'espace sans connaître la source d'atténuation, si ce n'est un majorant de celle-ci. Au champ d'extinction est alors ajouté une contribution fictive $k_{n,\nu}$, par exemple en vue de rendre uniforme le nouveau coefficient d'extinction que nous noterons $\hat{k}_{e,\nu}$:

$$\hat{k}_{e,\nu}(t) = k_{e,\nu}(\mathbf{x}, t) + k_{n,\nu}(\mathbf{x}, t). \quad (2.83)$$

Dans le corpus du transfert radiatif, c'est comme si nous introduisions des collisionneurs fictifs ([El Hafi et al., 2021, Galtier et al., 2013]). Ceux-ci apporteront une contribution nulle à la luminance. De part l'utilisation de ce champ majorant, l'atténuation se fera alors suivant :

$$p_{\hat{\mathcal{L}}}(\hat{l}; \nu, t) = \hat{k}_{e,\nu}(t) \exp\left(-\hat{k}_{e,\nu}(t)\hat{l}\right). \quad (2.84)$$

Rentrons plus dans le détail de la formulation. Nous devons assurer que les collisionneurs fictifs que nous avons rajoutés ne joueront aucun rôle dans le transfert : ils doivent induire des collisions

nulles. Pour cela, partons de l'équation du transfert radiatif. Nous allons simplement ajouter la contribution $k_{n,\nu}$ au champ d'extinction et compenser cet ajout par un terme qui pourra s'interpréter comme une diffusion vers l'avant :

$$\begin{aligned} \mathbf{u} \cdot \vec{\text{grad}}_X L_\nu &= -(k_{a,\nu} + k_{s,\nu})L_\nu + k_{a,\nu}L_\nu^{eq}(T) + k_{s,\nu} \int_{4\pi} L'_\nu p(\mathbf{u}; \mathbf{u}') d\mathbf{u}' \\ &\quad - k_{n,\nu}L_\nu + k_{n,\nu}L_\nu. \end{aligned} \quad (2.85)$$

Nous introduisons alors le nouveau coefficient d'extinction pour écrire :

$$\mathbf{u} \cdot \vec{\text{grad}}_X L_\nu = -\hat{k}_{e,\nu}L_\nu + \hat{k}_{e,\nu} \left(\frac{k_{a,\nu}}{\hat{k}_{e,\nu}} L_\nu^{eq}(T) + \frac{k_{s,\nu}}{\hat{k}_{e,\nu}} \int_{4\pi} L'_\nu p(\mathbf{u}; \mathbf{u}') d\mathbf{u}' + \frac{k_{n,\nu}}{\hat{k}_{e,\nu}} L_\nu(\mathbf{x}', \mathbf{u}, t) \right). \quad (2.86)$$

Le terme de rappel devient donc :

$$L_\nu^* = \left(\frac{k_{a,\nu}}{\hat{k}_{e,\nu}} L_\nu^{eq}(T) + \frac{k_{s,\nu}}{\hat{k}_{e,\nu}} \int_{4\pi} L'_\nu p(\mathbf{u}; \mathbf{u}') d\mathbf{u}' + \frac{k_{n,\nu}}{\hat{k}_{e,\nu}} L_\nu(\mathbf{x}', \mathbf{u}, t) \right), \quad (2.87)$$

et comme précédemment, il peut être probabilisé. Sauf qu'ici il y a trois branches dans l'alternative :

- une probabilité d'absorption $P_{a,\nu} = \frac{k_{a,\nu}}{\hat{k}_{e,\nu}}$, auquel cas nous retenons la luminance d'équilibre ;
- une probabilité de diffusion $P_{s,\nu} = \frac{k_{s,\nu}}{\hat{k}_{e,\nu}}$, auquel cas nous tirons une direction de diffusion et nous poursuivons l'algorithme ;
- une probabilité de collision nulle $P_n = \frac{k_{n,\nu}}{\hat{k}_{e,\nu}} = 1 - P_{a,\nu} - P_{s,\nu}$, auquel cas l'algorithme est poursuivi sans changer de direction (la collision est fictive).

Pour un milieu hétérogène, l'utilisation de collisions nulles permet donc de formuler la luminance de la façon suivante :

$$L_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) = \int_0^{+\infty} p_{\hat{\mathcal{L}}}(\hat{l}; \nu, t) d\hat{l} \left[\begin{array}{l} \mathcal{H}(\hat{l} > l^{\partial\Omega}(\mathbf{x}, -\mathbf{u})) L_\nu^{\partial\Omega}(\mathbf{y}(\mathbf{x}, -\mathbf{u}), \mathbf{u}, t) \\ + \mathcal{H}(\hat{l} < l^{\partial\Omega}(\mathbf{x}, -\mathbf{u})) \left[\begin{array}{l} P_{a,\nu} L_\nu^{eq}(\mathbf{x} - \hat{l}\mathbf{u}) \\ + P_{s,\nu} \int_{4\pi} p(-\mathbf{u}'; -\mathbf{u}) d\mathbf{u}' L_\nu(\mathbf{x} - \hat{l}\mathbf{u}, \mathbf{u}', t) \\ + P_{n,\nu} L_\nu(\mathbf{x} - \hat{l}\mathbf{u}, \mathbf{u}, t) \end{array} \right] \end{array} \right], \quad (2.88)$$

où maintenant $p_{\hat{\mathcal{L}}}(\hat{l}) = \hat{k}_{e,\nu} \exp(-\hat{k}_{e,\nu} \hat{l})$ fait que la variable aléatoire libre parcourt $\hat{\mathcal{L}}$ est facile à échantillonner. Nous avons mis en avant la solution qui consiste à rendre homogène le champ du coefficient d'extinction majorant, ce qui conduit à cette distribution purement exponentielle. Mais l'idée est plus générale : nous ajoutons des collisions nulles de sorte que dans le champ majorant les libres parcours d'extinction soient faciles à échantillonner. La différence sera importante pour l'atmosphère car un coefficient d'extinction majorant uniforme dans toute l'atmosphère impliquerait qu'en haute atmosphère, où la pression est beaucoup plus faible et donc la densité d'absorbant beaucoup plus faible également, il faudrait rajouter une énorme quantité de collisionneurs fictifs. Nous aurions alors beaucoup d'événements de collisions nulles et les temps de calculs seraient très élevés.

En résumé :

- nous partons d'une atmosphère hétérogène où le coefficient d'extinction réel varie dans l'espace d'une façon telle qu'il est impossible d'échantillonner des libres parcours sans introduire une discrétisation et donc induire des biais.
- Nous rajoutons des collisionneurs fictifs de sorte que le nouveau coefficient d'extinction (un majorant du coefficient d'extinction réel) est maintenant tel que l'échantillonnage des libres parcours est facile.
- Quand nous souhaitons estimer la luminance en un point \mathbf{x} dans une direction \mathbf{u} , nous tirons un libre parcours d'extinction \hat{l} vers l'arrière (dans la direction $-\mathbf{u}$) selon le coefficient d'extinction majorant.
- Si nous rencontrons la frontière avant \hat{l} , l'algorithme s'arrête et nous retenons comme poids de Monte Carlo la luminance $L_\nu^{\partial\Omega}$ entrant dans l'atmosphère à cette frontière.
- Sinon nous nous déplaçons de la distance \hat{l} dans la direction $-\mathbf{u}$, en ce nouveau point \mathbf{x}' nous accédons au coefficient d'absorption $k_{a,\nu}$, au coefficient de diffusion $k_{s,\nu}$ et au coefficient d'extinction $k_{n,\nu}$ supplémentaire lié aux collisionneurs fictifs ($k_{n,\nu} = \hat{k}_{e,\nu} - k_{a,\nu} - k_{s,\nu}$).
- Avec ces trois coefficients, nous calculons la probabilité d'absorption $P_{a,\nu} = \frac{k_{a,\nu}}{k_{a,\nu} + k_{s,\nu} + k_{n,\nu}}$, la probabilité de diffusion $P_{s,\nu} = \frac{k_{s,\nu}}{k_{a,\nu} + k_{s,\nu} + k_{n,\nu}}$ et la probabilité de collision nulle $P_{n,\nu} = \frac{k_{n,\nu}}{k_{a,\nu} + k_{s,\nu} + k_{n,\nu}}$.
- Nous tirons alors un des trois cas possibles selon ce jeu de probabilités.
- S'il s'agit d'une absorption, l'algorithme s'arrête et nous retenons la luminance d'équilibre L_ν^{eq} à la position \mathbf{x}' .
- S'il s'agit d'une diffusion, nous tirons une direction de diffusion $-\mathbf{u}'$ selon la fonction de phase de diffusion pour une incidence dans la direction $-\mathbf{u}$ et nous reprenons l'algorithme au début avec les nouvelles position et direction \mathbf{x}' et \mathbf{u}' .
- S'il s'agit d'une collision nulle, nous conservons la direction \mathbf{u} et nous reprenons l'algorithme au début avec la nouvelle position \mathbf{x}' mais l'ancienne direction \mathbf{u} .

Ainsi, le problème de la gestion des hétérogénéités a été échangée contre une augmentation de la récursivité algorithmique. Mais au prix de cette récursivité augmentée, il est possible d'estimer la luminance dans un milieu hétérogène sans introduire une quelconque discrétisation et sans biais. Nous avançons dans la construction des trajectoires optiques sans avoir besoin de la valeur du coefficient d'extinction, mais uniquement d'un majorant $\hat{k}_{e,\nu}$ de ce champ. Se posera alors la question de savoir quel majorant choisir. En effet, si le majorant est trop important, il y aura un nombre trop élevé de collisions nulles et le temps de calcul augmentera. À l'inverse, si le majorant est mal estimé et ne majore pas systématiquement le champ, les probabilités que nous avons définies deviennent supérieures à l'unité ou négatives et ne peuvent plus être utilisées. Galtier et al. [Galtier, 2014] a proposé une solution pour traiter de telles "collisions nulles négatives" mais nous n'aborderons pas ce sujet dans cette thèse.

Pour conserver l'idée du parallèle avec la cinétique chimique, nous en sommes au stade où nous savons écrire la solution du problème comme une espérance, donc définir un algorithme de Monte Carlo, même pour des coefficients d'extinctions variant dans l'espace (en chimie, la variation était dans le temps). Mais, nous supposons que cette variation est prescrite. En chimie, au même stade, la température pouvait varier dans le temps mais elle était connue. Les réactions nulles n'avaient comme rôle que de permettre de gérer cette variation prescrite. L'étape suivante, en chimie, était que les réactions nulles permettaient de coupler la cinétique avec la thermique, donc de s'attaquer à des problèmes où la température n'était pas connue. Ici, de même, nous allons supposer que le coefficient d'extinction n'est pas seulement hétérogène de façon prescrite : il n'est pas connu, ou plutôt il est connu par l'intermédiaire d'une physique spectroscopique que nous souhaitons inclure

dans l'algorithme de Monte Carlo lui-même. Ce sera la partie du coefficient d'absorption associée aux gaz atmosphériques qui jouera le rôle que jouait la thermique en cinétique chimique : nous allons nous servir des collisions nulles pour coupler le transfert radiatif avec la spectroscopie d'absorption moléculaire.

2.4 Les bases de la spectroscopie

Une difficulté majeure en transfert radiatif impliquant des molécules gazeuses est le calcul du coefficient d'absorption. Celui-ci est estimé à partir de la connaissance de toutes les transitions énergétiques possibles pour chaque molécule, c'est-à-dire le passage d'une molécule d'un état énergétique à un autre. Pour une molécule donnée, des millions de transitions sont possibles. Ces transitions dépendent des propriétés thermodynamiques mais aussi varient fortement avec la fréquence du photon associé. La connaissance des transitions et de leur dépendance fréquentielle est modélisée par une raie spectrale. Le modèle d'absorption résultant de toutes les raies spectrales est dit en **raie-par-raie**.

Dans ce chapitre, nous proposons de donner les bases de spectroscopie nécessaires à un calcul du coefficient d'absorption $k_{a,\nu}(\mathbf{x}, t)$, à une position \mathbf{x} et à un instant t , selon un tel modèle raie-par-raie, c'est-à-dire comme une somme sur N_t raies spectrales. La contribution de chaque raie, d'indice i , est notée $h_{a,\nu,i}(\mathbf{x}, t)$:

$$k_{a,\nu}(\mathbf{x}, t) = \sum_{i=1}^{N_t} h_{a,\nu,i}(\mathbf{x}, t). \quad (2.89)$$

Cette contribution est décrite par une section efficace d'absorption $\sigma_{a,\nu,i}(\mathbf{x}, t)$ qui est à multiplier par la densité moléculaire n de l'espèce moléculaire concernée :

$$h_{a,\nu,i}(\mathbf{x}, t) = n(\mathbf{x}, t) \sigma_{a,\nu,i}(\mathbf{x}, t). \quad (2.90)$$

La section efficace elle-même est regardée comme le produit de deux grandeurs :

$$\sigma_{a,\nu,i}(\mathbf{x}, t) = S_i(\mathbf{x}, t) f_{\nu,i}(\mathbf{x}, t). \quad (2.91)$$

Dans ce découpage, $f_{\nu,i}$ porte l'information sur la dépendance fréquentielle et est normalisée, soit $\int_0^{+\infty} f_{\nu,i}(\mathbf{x}, t) d\nu = 1$, et S_i est l'effet intégré de la raie sur toutes les fréquences, soit $S_i(\mathbf{x}, t) = \int_0^{+\infty} \sigma_{a,\nu,i}(\mathbf{x}, t) d\nu$. C'est dans l'expression de cette section efficace que tout le savoir de la communauté spectroscopique est invoqué, donc dans les expressions de **l'intensité**, S_i et du **profil de raie** $f_{\nu,i}$. Pour chaque raie, l'intensité et le profil de raie sont paramétrisés et les paramètres correspondants sont regroupés dans des bases de données spectroscopiques. Les bases de données les plus fréquemment utilisées par la communauté du transfert radiatif terrestre sont les bases HITRAN [Gordon et al., 2022] et GEISA [Delahaye et al., 2021]. C'est à partir de l'utilisation de ces bases qu'au Chap. 4, nous calculerons nos raies spectrales en vue d'estimer les grandeurs radiatives climatiques. D'autres bases de données existent et nous n'en ferons pas la liste complète. Cependant nous citerons ExoMol [Tennyson and Yurchenko, 2012] qui répertorie des molécules que nous ne trouvons qu'en atmosphères stellaires et planétaires ainsi que HITEMP [Rothman et al., 2010] qui est une extension de HITRAN pour des molécules dans un milieu en haute température. Nous verrons qu'en pratique, nous ne calculerons pas explicitement la somme sur les transitions de l'Eq. 2.89 : ce sera l'essentiel de notre proposition et elle sera fondamentalement associée à la forme de ce modèle raie-par-raie (celui de HITRAN et GEISA). En fin de cette thèse, dans le Chap. 5, nous essaierons de réfléchir à la façon avec laquelle nos propositions pourront être étendues à d'autres types de spectroscopies. Cela nous poussera donc à rentrer dans plus de détails sur les transitions moléculaires. Ici, nous nous en tenons rigoureusement au modèle raie-par-raie le plus usuel.

2.4.1 Intensité de raie

Pratiquement, quand nous voulons calculer l'intensité d'une raie i en utilisant les bases de données spectroscopiques, celles-ci nous procurent les paramètres suivants : $S_i(T_{ref})$, $\eta_{0,i}$, $E_{low,i}$. Il y a donc trois paramètres pour chaque raie. La température T_{ref} est une température de référence qui est fixée à $T_{ref} = 296K$ pour l'ensemble de la base spectrale et le premier des trois paramètres de raie, $S_i(T_{ref})$, est la valeur de l'intensité de la raie pour cette température de référence. Les deux suivants permettent de calculer l'intensité de raie pour toute nouvelle valeur de température de la façon suivante (ici pour la température $T(\mathbf{x}, t)$ de l'atmosphère à la position \mathbf{x} au temps t) :

$$S_i(\mathbf{x}, t) = S_i(T_{ref}) \frac{Q(T_{ref})}{Q(T(\mathbf{x}, t))} \frac{\exp\left(-\frac{c_2 E_{low,i}}{T(\mathbf{x}, t)}\right)}{\exp\left(-\frac{c_2 E_{low,i}}{T_{ref}}\right)} \left(\frac{1 - \exp\left(-\frac{c_2 \eta_{0,i}}{T(\mathbf{x}, t)}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{c_2 \eta_{0,i}}{T_{ref}}\right)} \right). \quad (2.92)$$

Le second paramètre, $\eta_{0,i}$, est la valeur du nombre d'onde au centre de la raie. Dans la littérature de spectroscopie, il est habituel de raisonner en nombre d'onde, η , plutôt qu'en fréquence, ν , avec $\nu = c\eta$ où c est la vitesse de la lumière dans le vide. Comme la fréquence du centre de raie correspond à la différence entre les deux niveaux énergétiques $E_{high,i}$ et $E_{low,i}$ impliqués dans la transition, nous avons $hc\eta_{0,i} = E_{high,i} - E_{low,i}$ où h est la constante de Planck. Le troisième paramètre de raie est le niveau bas et en connaissant $\eta_{0,i}$ nous connaissons donc aussi le niveau haut. Le paramètre c_2 intervenant dans l'équation 2.92 est défini comme $c_2 = hc/k_B$ où k_B est la constante de Boltzmann.

L'équation 2.92 traduit le fait que le passage entre les deux niveaux d'énergie est décrit grâce au coefficient d'Einstein de la transition $A_{21,i}$ et à la dégénérescence du niveau le plus haut $g_{2,i}$ de la façon suivante (cette physique est détaillée en annexe. B) :

$$S_i(\mathbf{x}, t) = I_a \frac{A_{21,i} g_{2,i}}{8\pi c \eta_{0,i}^2 Q(T(\mathbf{x}, t))} \exp(-c_2 E_{low,i}/T(\mathbf{x}, t)) \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\eta_{0,i}}{k_B T(\mathbf{x}, t)}\right) \right]. \quad (2.93)$$

Dans la base spectroscopique Hitran, une convention est posée où l'intensité est donnée en fonction de l'abondance isotopique terrestre notée I_a . Une pondération doit donc être appliquée pour corriger I_a lorsque nous désirons une abondance précise pour le milieu atmosphérique d'étude, typiquement lorsque nous sommes en configuration extra-terrestre. Dans cette expression de l'intensité, nous reconnaissons aussi une pondération par la population des niveaux d'énergie de la distribution d'équilibre de Boltzmann. Cette pondération intervient grâce à la fonction de répartition Q qui est une fonction de la température. Nous avons donc besoin de recalculer Q pour trouver l'intensité de la raie à chaque nouvelle valeur de la température. Différentes bibliothèques de calculs scientifiques incluent des fonctions permettant d'effectuer ce calcul rapidement [Gamache et al., 2021]. Dans la pratique, grâce à l'Eq. 2.92 nous n'avons pas besoin d'accéder concrètement aux valeurs de I_a , $A_{21,i}$ et $g_{2,i}$ car elles sont résumées dans la base spectroscopique par la connaissance de $S_i(T_{ref})$ et que nous travaillons ensuite sur le rapport $S_i(\mathbf{x}, t)/S_i(T_{ref})$. Encore une fois, il faut cependant penser à modifier $S_i(T_{ref})$ quand l'abondance isotopique est modifiée.

2.4.2 Profil de raie

Plusieurs phénomènes physiques sont à l'origine de la répartition fréquentielle dont rend compte le profil de raie. Ce profil est en général une fonction symétrique autour de la fréquence centrale que nous noterons $\nu_{c,i}$ et qui pourra être légèrement différente de la fréquence $\nu_{0,i} = c\eta_{0,i}$ que nous avons introduite précédemment. Outre une fréquence centrale, la fonction est caractérisée par une largeur à mi-hauteur que nous noterons γ_i . La largeur et la forme de la fonction elle-même sont obtenues en considérant : la durée de vie dite naturelle d'un niveau énergétique en l'absence de collision, les collisions entre molécules qui changent l'état énergétique de la molécule et réduisent donc le temps de vie d'un état et enfin l'effet Doppler qui induit un décalage fréquentiel du rayonnement émis par les

molécules en fonction de leur vitesse. Dans chaque cas, nous choisirons de raisonner sur l'émission, ce que nous pouvons faire lorsque nous admettons que les molécules de l'atmosphère sont en équilibre localement car alors l'émission est bien proportionnelle au coefficient d'absorption.

2.4.2.1 Élargissement naturel

Une molécule isolée (non soumise à des collisions), dans l'état énergétique $E_{high,i}$, va spontanément émettre un photon au bout d'un temps de vie distribué exponentiellement avec un temps caractéristique τ_i . Cette durée de vie exponentielle de l'état se traduit par une distribution lorentzienne de la fréquence du photon émis lors du passage de $E_{high,i}$ à $E_{low,i}$. Nous parlons d'élargissement naturel et le profil de raie correspondant (profil de Lorentz) est le suivant :

$$f_{\nu,i} = f_L(\nu - \nu_{0,i}, \gamma_i) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_i}{\gamma_i^2 + (\nu - \nu_{0,i})^2}, \quad (2.94)$$

avec $\gamma_i = 1/(2\pi\tau_i)$. Le temps caractéristique τ_i induit des élargissements qui peuvent souvent être négligés. En effet, l'élargissement collisionnel et l'élargissement Doppler seront beaucoup plus forts et en masqueront l'effet.

2.4.2.2 Élargissement collisionnel

Nous avons introduit l'élargissement naturel comme une traduction de la durée de vie de l'état énergétique $E_{high,i}$ qui conduit à un profil de raie lorentzien (nous en donnerons la démonstration au Chap. 5). L'élargissement collisionnel n'est rien d'autre que la réduction de cette durée de vie du fait des collisions avec les autres molécules du gaz. Le profil de raie associé est donc lorentzien lui aussi, avec une demi-largeur à mi-hauteur plus large que nous noterons $\gamma_{L,i}$ et qui sera fonction de la composition du gaz, de sa pression et de sa température :

$$f_{\nu,i}(\mathbf{x}, t) = f_L(\nu - \nu_{c,i}, \gamma_{L,i}) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_{L,i}}{\gamma_{L,i}^2 + (\nu - \nu_{c,i})^2}, \quad (2.95)$$

avec

$$\gamma_{L,i} \equiv \gamma_{L,i}(\mathbf{x}, t) = \left(\frac{T_{ref}}{T(\mathbf{x}, t)} \right)^{n_{air,i}} [\gamma_{self,i} P_s(\mathbf{x}, t) + \gamma_{air,i} (P(\mathbf{x}, t) - P_s(\mathbf{x}, t))]. \quad (2.96)$$

L'expression précédente fait appel à la pression partielle de la molécule : $P_s(j, \mathbf{x}, t) = \chi(\mathbf{x}, t) P(\mathbf{x}, t)$, $\chi(\mathbf{x}, t)$ étant la concentration de l'espèce à la position \mathbf{x} et au temps t . Son complément $P(\mathbf{x}, t) - P_s(\mathbf{x}, t)$ est la pression partielle correspondant à l'ensemble des autres composants moléculaires de l'atmosphère au point. Plus la pression est importante et plus l'élargissement de Lorentz est conséquent. Ceci est cohérent car les collisions sont plus fréquentes pour des fortes pressions que pour des faibles pressions. Ainsi, pour une atmosphère en haute altitude, le profil de Lorentz devient très piqué. Les paramètres intervenant dans cette largeur de raie sont $\gamma_{self,i}$, $\gamma_{air,i}$ et $n_{air,i}$. Ils sont disponibles dans les bases de données spectroscopiques pour chaque transition de chaque espèce. $\gamma_{self,i}$ est la largeur de raie correspondant aux collisions avec les molécules de la même espèce : si nous nous intéressons à une raie de CO₂, alors nous parlons ici des collisions CO₂ – CO₂. $\gamma_{air,i}$ est la largeur de raie correspondant aux collisions avec les autres molécules de l'air au point considéré, en supposant un air usuel (principalement de l'azote N₂ et de l'oxygène O₂). Les bases de données dont nous parlons sont donc conçues pour les conditions terrestres. Il faut aller chercher d'autres informations dans la littérature de spectroscopie (et c'est souvent difficile) lorsque la composition du gaz s'écarte significativement des conditions terrestres. L'exposant $n_{air,i}$ permet de tenir compte des effets de température. En première approximation, la fréquence de collision (le nombre de collisions par unité de temps) est proportionnel à la densité de molécules (plus de collisions s'il y a plus de collisionneurs) et aussi proportionnel à la racine carrée de la température, qui pilote la vitesse moyenne des molécules (plus de collisions si les collisionneurs vont plus vite). Pour un gaz parfait,

le produit de la densité par la racine carrée de la température est proportionnel à la pression divisée par la racine carrée de la température. C'est bien ce que nous retrouvons dans l'expression de $\gamma_{L,i}$ avec $n_{air,i}$ de l'ordre de $1/2$.

À ce stade, nous savons que le profil d'élargissement collisionnel est une lorentzienne et nous savons comment sa largeur évolue en fonction des grandeurs thermodynamiques (concentration, pression, température). Cependant, il reste un paramètre à régler : le centre de raie $\nu_{c,i}$ qui contrairement à l'élargissement naturel n'est pas égal à $\nu_{0,i}$. En effet les collisions entre molécules du gaz entraînent une perturbation du potentiel intermoléculaire de la molécule qui se traduit par une différence dans l'écartement des niveaux d'énergie $E_{low,i}$ et $E_{high,i}$. Or, le niveau du bas et celui du haut peuvent se décaler de manière différente. Comme le centre de raie assure $h\nu_{c,i} = E_{high,i} - E_{low,i}$, il dépend de cette différence de décalage qui lui-même dépend des conditions thermodynamiques : essentiellement de la pression et de la température. Le plus souvent l'effet de la pression est prédominant et nous parlons alors d'un décalage en pression du centre de raie que nous représentons par :

$$\nu_{c,i} = \nu_{0,i} + \delta_{P,i}P, \quad (2.97)$$

le paramètre $\delta_{P,i}$ étant le dernier des paramètres que pour chaque transition nous allons chercher dans les bases de données. Un plus grand écart $E_{high,i} - E_{low,i}$ entre les deux niveaux énergétiques entraîne un shift plus important.

2.4.2.3 Élargissement Doppler

Lorsque le rayonnement est décrit par le corpus de l'électromagnétisme, il se traduit par une onde se propageant dans l'espace. Chacune des molécules émettant un rayonnement est en mouvement et le rayonnement est capté par un observateur fixe. Ainsi, du fait de la vitesse des molécules par rapport au repère de l'observateur, le rayonnement incident à l'observateur sera décalé en fréquence par rapport à la fréquence émise par la molécule. Considérons une molécule s'éloignant de notre position à la vitesse v et émettant un rayonnement de fréquence $\nu_{0,i}$. La fréquence reçue à notre position est donnée par :

$$\nu = \nu_{0,i} \left(1 + \frac{v}{c} \right). \quad (2.98)$$

Partant d'un rayonnement observé à une fréquence ν , nous pouvons aussi écrire la vitesse d'éloignement de la molécule émettrice :

$$v = \frac{\nu - \nu_{0,i}}{\nu_{0,i}} c. \quad (2.99)$$

Si la molécule s'éloigne de nous, nous recevons un rayonnement de fréquence inférieure. Dans le visible, par exemple, nous observerons un décalage vers le rouge, c'est-à-dire vers les grandes longueurs d'onde. Inversement, si la molécule se rapproche de nous, alors nous observerons une fréquence plus élevée que celle émise. Il y aura alors un décalage vers le bleu. Le rayonnement observé sera donc distribué en fréquence autour de la fréquence d'émission en fonction de la distribution des vitesses moléculaires, donc en fonction de la température. Sous l'hypothèse d'équilibre thermodynamique local et en négligeant la vitesse du vent, la distribution des vitesses d'éloignement/rapprochement (nous regardons la composante de la vitesse dans la direction sous laquelle nous regardons le volume émetteur) suit la distribution de Maxwell-Boltzmann :

$$p^{eq}(\mathbf{v}, T(\mathbf{x}, t)) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T(\mathbf{x}, t)}} \exp\left(-\frac{m\mathbf{v}^2}{2k_B T(\mathbf{x}, t)}\right), \quad (2.100)$$

où m est la masse moléculaire et k_B la constante de Boltzmann. Le profil de raie Doppler $f_D \equiv f_D(\nu - \nu_{0,i}, \gamma_{D,i})$ est tout simplement la traduction de cette distribution maxwellienne des vitesses en une distribution des fréquences. Elle vérifie donc :

$$f_D(\nu - \nu_{0,i}, \gamma_{D,i})d\nu = p^{eq}(\mathbf{v}, T(\mathbf{x}, t))d\mathbf{v}, \quad (2.101)$$

et l'équation 2.99 nous dit que $dv = c/\nu_{0,i}d\nu$, soit

$$f_D(\nu - \nu_{0,i}, \gamma_{D,i}) = \frac{c}{\nu_{0,i}} \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T(\mathbf{x}, t)}} \exp\left(-\left(\frac{\nu - \nu_{0,i}}{\nu_{0,i}}\right)^2 \frac{mc^2}{2k_B T(\mathbf{x}, t)}\right). \quad (2.102)$$

Dans ces écritures, nous avons utilisé la notation $\gamma_{D,i}$ sans la définir : il s'agit de la demi-largeur à mi-hauteur de cette distribution Doppler. Pour en trouver l'expression, nous introduisons l'écart type de la maxwellienne (ici une gaussienne de dimension 1) :

$$\sigma_g(\mathbf{x}, i) = \frac{\nu_{0,i}}{c} \sqrt{\frac{k_B T(\mathbf{x}, t)}{m}}. \quad (2.103)$$

Nous introduisons l'écart type de la Gaussienne $\sigma_g(\mathbf{x}) = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{k_B T(\mathbf{x}, t)}{m}}$. Puis, nous utilisons le fait que la demi-largeur à mi-hauteur d'une distribution gaussienne est $\gamma_{D,i} = \sigma_g \sqrt{2 \ln(2)}$ pour retenir :

$$\gamma_{D,i} \equiv \gamma_{D,i}(\mathbf{x}, t) = \frac{\nu_{0,i}}{c} \sqrt{\frac{2 \ln(2) k_B T(\mathbf{x}, t)}{m}}, \quad (2.104)$$

et finalement le profil de l'élargissement associé à l'effet Doppler s'écrit :

$$f_{\nu,i}(\mathbf{x}, t) = f_D(\nu - \nu_{0,i}, \gamma_{D,i}) = \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi \gamma_{D,i}^2}} \exp\left(-\ln(2) \frac{(\nu - \nu_{0,i})^2}{\gamma_{D,i}^2}\right). \quad (2.105)$$

Contrairement à ce que nous avons décrit de l'élargissement collisionnel, nous pouvons retenir ici que pour l'effet Doppler la largeur de raie est une fonction croissante de la température.

2.4.2.4 Profil global : le profil de Voigt

Dans l'atmosphère terrestre, les effets collisionnels et Doppler sont à prendre en compte conjointement. Cette jonction se traduit mathématiquement par le profil de Voigt qui est la convolution des profils de Lorentz et de Doppler :

$$\begin{aligned} f_{\nu,i}(\mathbf{x}, t) = f_V(\nu, \nu_{c,i}, \gamma_{L,i}, \gamma_{D,i}) &= \int_{-\infty}^{+\infty} f_L(\nu_L - \nu_{c,i}, \gamma_{L,i}) f_D(\nu - \nu_L, \gamma_{D,i}) d\nu_L \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} f_D(\nu_D, \gamma_{D,i}) f_L(\nu - \nu_{c,i} - \nu_D, \gamma_{L,i}) d\nu_D. \end{aligned} \quad (2.106)$$

Calcul numérique de la fonction de Voigt

Mathématiquement, le profil de Voigt, qui fait intervenir la convolution d'un profil lorentzien et d'une gaussienne, peut se reformuler par l'introduction de la fonction de Fadeeva $K(x, y)$:

$$f_V(\nu, \nu_{c,i}, \gamma_{L,i}, \gamma_{D,i}) = \frac{1}{\sqrt{\gamma_{D,i}}} \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} K(x, y) \quad (2.107)$$

Avec $K(x, y)$:

$$K(x, y) = \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2)}{y^2 + (x-t)^2} dt, \quad (2.108)$$

avec $x = \sqrt{\ln(2)}(\nu - \nu_{c,i})/\gamma_{D,i}$ et $y = \sqrt{\ln(2)}(\gamma_{L,i}/\gamma_{D,i})$.

Le calcul numérique de ce profil est d'un enjeu majeur. En effet, le calcul numérique de cette intégrale est coûteuse. L'abondance d'articles sur le sujet en témoigne [Drayson, 1976, Humlíček, 1982, Schreier, 1992, Nordebo, 2021]. Estimer une raie spectrale et faire appel une seule fois à la routine d'estimation de Fadeeva n'est pas un problème en soi mais c'est la prise en compte simultanée des discrétisations fréquentielles, spatiales et temporelles, sachant qu'il y a des millions de transitions qui rend la tâche complexe. C'est le cœur de la difficulté associée à l'estimation numérique des grandeurs radiatives en modèle raie-par-raie !

Pour une pression atmosphérique de 1 atm ou supérieure, les profils de Lorentz et Voigt sont presque confondus. Nous privilégions alors par simplicité le calcul des profils de Lorentz. Lorsque la pression atmosphérique diminue, il n'est plus possible de faire cette approximation et il est nécessaire de considérer Voigt, l'élargissement Doppler devenant important (Fig. 2.2).

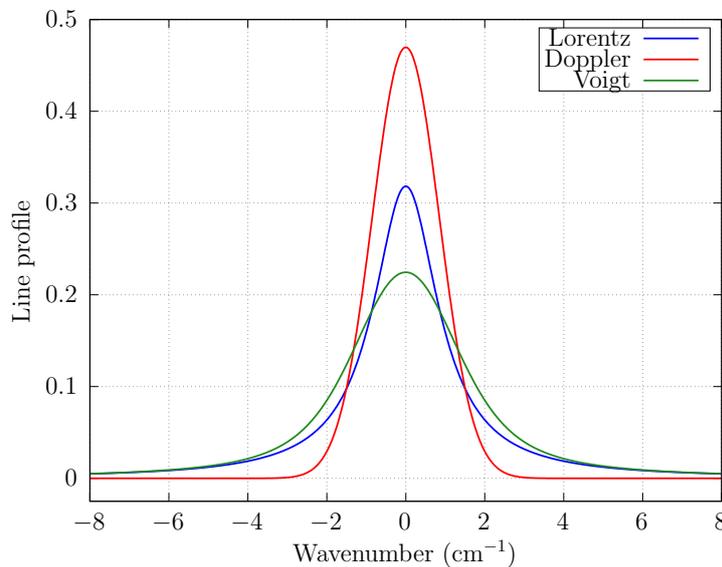


FIGURE 2.2 – Profils de Voigt, Lorentz et Doppler pour des largeurs de Lorentz et Doppler de 1cm^{-1} . Le maximum du profil de Lorentz est atteint en $1/\pi \approx 0.32$, et celui de Doppler en $\sqrt{\ln(2)}/\pi \approx 0.47$.

La largeur des profils donne des informations plus quantitatives. Ici, pour un profil atmosphérique typique, les demi-largeurs à mi-hauteur des profils de Lorentz, Voigt et Doppler ont été tracées en fonction de l'altitude Fig. 2.3 :

Le profil de Lorentz est effectivement, comme notre raisonnement l'a démontré, très important en basse altitude, là où les collisions sont prédominantes (typiquement entre 0 et 20 km). Par ailleurs, les ordres de grandeur de la largeur de la lorentzienne varient très fortement, de l'ordre de 10^{-1}

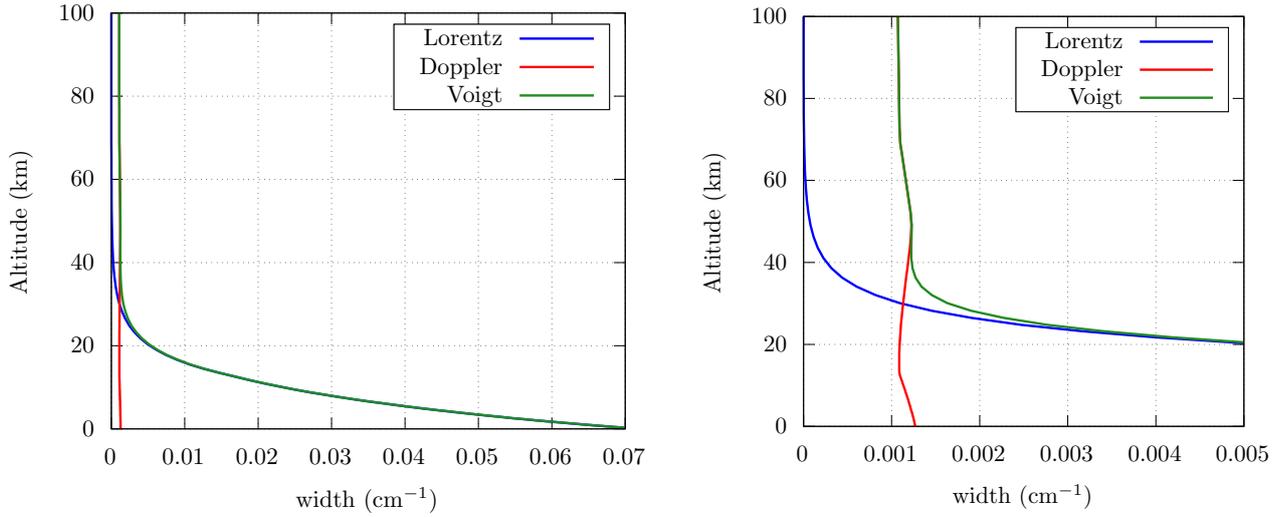


FIGURE 2.3 – Représentation des largeurs Lorentz, Doppler et Voigt en fonction de l'altitude pour une colonne atmosphérique typique. A basse altitude, la largeur de Lorentz est la plus importante et à haute altitude Doppler domine. La figure de droite montre plus explicitement la région où le profil de Voigt est pertinent.

cm^{-1} au sol à l'ordre de 10^{-8} cm^{-1} à 100 km d'altitude. A cette hauteur, le profil de Lorentz est très piqué (presque assimilable à un pic de Dirac). La largeur de la gaussienne Doppler est, quant à elle, du même ordre de grandeur de bas en haut de l'atmosphère, aux alentours de 10^{-3} cm^{-1} . La cause est que la vitesse des molécules est pilotée par la température et que celle-ci varie peu (de ce point de vue) dans l'atmosphère terrestre. Ces données nous invitent à retenir que le profil de Voigt, tenant compte des deux élargissements précédents, est assimilable à un profil de Lorentz entre 0 et 20 km et assimilable à un profil Doppler au delà de 30 km. C'est entre ces deux altitudes que la prise en compte du profil de Voigt est vraiment essentielle, mais comme notre objectif est de produire des solutions de référence, nous utiliserons Voigt en tous les points de l'atmosphère sans faire appel aux approximations disponibles, quel que soit leur niveau de pertinence.

2.4.3 Troncature des ailes de raies et continuum

Nous avons décrit l'intégralité du premier niveau de modélisation du coefficient d'absorption en raie-par-raie dont les paramètres sont regroupés dans les bases de données spectroscopiques usuelles. Nous connaissons l'intensité S_i de chaque raie en fonction de la température, nous disposons de la fréquence du centre de chaque raie $\nu_{c,i}$ (nous savons comment elle se décale en fonction de la pression), les largeurs de raie Lorentz $\gamma_{L,i}$ et Doppler $\gamma_{D,i}$ sont faciles à calculer en fonction des conditions thermodynamiques et le profil de Voigt $f_V(\nu, \nu_{c,i}, \gamma_{L,i}, \gamma_{D,i})$ qui en résulte est accessible numériquement. Il suffit alors de réunir ces informations pour chacune des raies de chaque espèce moléculaire et de superposer les contributions de toutes ces raies pour obtenir le coefficient d'absorption $k_{a,\nu}(\mathbf{x}, t)$ à chaque position, chaque instant et chaque fréquence :

$$k_{a,\nu} = \sum_{i=1}^{N_t} h_{a,\nu,i}, \quad (2.109)$$

avec

$$h_{a,\nu,i} = n S_i f_V(\nu, \nu_{c,i}, \gamma_{L,i}, \gamma_{D,i}), \quad (2.110)$$

où n est la densité moléculaire de la molécule considérée. Cette pratique est illustrée avec 4 raies dans la Fig. 2.4.

Cependant, même pour un premier niveau de modélisation, la pratique ne s'en tient pas à cette seule description et inclut deux étapes supplémentaires. Ces deux étapes sont interdépendantes de façon non triviale.

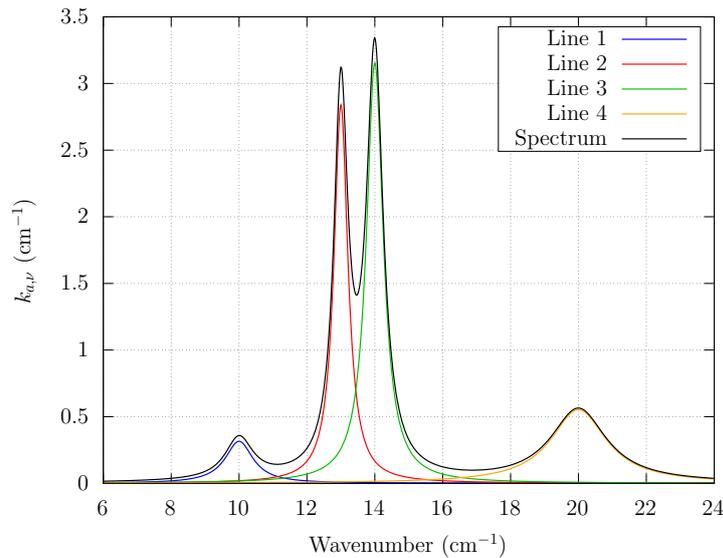


FIGURE 2.4 – Coefficient d'absorption pour quatre raies avec différents centres de raie et largeurs à mi-hauteur.

2.4.3.1 Troncature des ailes de raies

Comme déjà stipulé, dans la suite de ce manuscrit nous utiliserons la fonction de Voigt pour décrire les raies spectrales. Mais ce profil laisse de côté plusieurs des mécanismes physiques de l'élargissement collisionnel et de l'élargissement Doppler. Pour Doppler, la limite de ce que nous avons décrit précédemment est l'hypothèse d'équilibre thermodynamique local (la distribution des vitesses est maxwellienne) et le fait de négliger la vitesse moyenne devant l'agitation moléculaire. Ces limites ne sont pas rencontrées dans les études radiatives usuelles dans le contexte de l'étude du climat terrestre. Donc Doppler ne pose ici aucun problème. Par contre, les limites de ce que nous avons décrit de l'élargissement collisionnel sont perceptibles même dans les calculs climatiques usuels. Nous avons notamment supposé qu'il n'y avait qu'une seule fréquence de collision pour toutes les molécules, donc une distribution des temps de vie qui est une exponentielle pure. Le profil de Lorentz est la traduction directe de cette exponentielle. Mais les molécules les plus rapides collisionnent plus fréquemment et les plus lentes moins fréquemment. Il y a donc une fréquence de collision par vitesse moléculaire. La distribution des temps de vie des états énergétiques supérieurs est donc un ensemble de distributions exponentielles. Or, la moyenne des exponentielles n'est pas une exponentielle et sa traduction en termes fréquentiels n'est pas une Lorentzienne. Nous reviendrons sur ces questions au Chap. 5 mais nous pouvons retenir ici qu'à lui seul ce mécanisme suffit à expliquer pourquoi les profils observés en pratique ne sont pas lorentziens, et donc, une fois convolués avec Doppler, ils ne suivent pas le profil de Voigt. Les banques de données spectroscopiques sont construites de sorte que les centres de raie soient bien représentés, mais à une certaine distance du centre de raie, l'écart au profil de Voigt peut être très significatif : les ailes de raies lointaines sont mal représentées. Parfois, loin du centre de raie, prendre le profil de Voigt en compte ou considérer la fonction comme nulle entraîne le même type d'écart à l'expérience. Ainsi, il est pratiqué d'appliquer une troncature au profil de Voigt : au delà d'un écart fréquentiel α_c au centre de raie, $h_{a,\nu,i}$ est supposé nul. Nous pouvons ainsi formuler qu'une transition n'est définie que dans un intervalle $[\nu_{c,i} - \alpha_c, \nu_{c,i} + \alpha_c]$ autour du centre de la raie. α_c est un paramètre fixé qui dépend généralement de l'espèce moléculaire considérée.

2.4.3.2 Le concept de continuum

Bien sûr, en introduisant la troncature précédente, nous faisons une erreur significative. Mais cette erreur se situe loin des centres de raies, donc dans des plages fréquentielles où le profil de raie évolue lentement avec la fréquence. Si nous traçons l'erreur associée aux troncatures de toutes les

raies du spectre, il en résulte ce qui est appelé un continuum. Il existe différents modèles permettant de représenter les continums que nous noterons k_c . Dans notre étude, nous utiliserons uniquement le continuum de la vapeur d'eau qui a un effet radiatif important et dont la modélisation est encore aujourd'hui largement ouverte ([Ptashnik et al., 2011, Mondelain et al., 2013]). Il y a notamment des différences parfois significatives entre les consignes des spectroscopistes du domaine et la pratique au sein des codes de transfert radiatif, ou bien des décalages temporels entre les mises à jour des bases de données (impliquant des profils modifiés) et les modèles de continuum calculés pour une version particulière d'une base de données spécifique. Cependant, comme dans les plages de fréquences où le continuum est important il existe des données d'observations terrestres permettant de le contrôler, beaucoup d'efforts sont investis dans le contrôle de la pertinence des chaînes de modélisation retenues au sein des principaux codes et nous pouvons admettre que les erreurs résultantes restent faibles.

Le continuum de vapeur d'eau joue un rôle très significatif dans l'infrarouge. Dans ce qui suit, lorsque nous ferons appel à ce continuum de vapeur d'eau, il s'agira de celui calculé, pour HITRAN, à partir d'observations expérimentales, par AER¹ (Atmospheric & Environmental Research). Ce modèle implique une troncature de la lorentzienne à une distance $\alpha_c = 25\text{cm}^{-1}$ du centre de raie. Attention cependant : AER recalcule le continuum non seulement pour les ailes de raies lointaines mais aussi pour la base du profil de Lorentz. Pour calculer le coefficient d'absorption total résultant de l'ensemble des transitions de H₂O en utilisant ce continuum, il ne suffit donc pas de tronquer les profils de Voigt : il faut aussi retrancher aux raies la valeur du continuum qui va de fait être ajoutée à la base de la raie et qui correspond à la valeur du profil de Voigt à $\pm 25\text{cm}^{-1}$ du centre de raie (à gauche ou à droite puisque le profil est symétrique). En prenant en compte le continuum de vapeur d'eau, le coefficient d'absorption s'écrit donc :

$$k_{a,\nu}(\mathbf{x}, t) = k_{c,\nu}(\mathbf{x}, t) + \sum_{j=1}^{N_t} h_{a,\nu,i}^*(\mathbf{x}, t), \quad (2.111)$$

avec

$$\begin{aligned} h_{a,\nu,i}^* &= h_{a,\nu,i} - h_{a,\nu_{t,i},i} & \text{si } \nu \in [\nu_{c,i} - \alpha_c, \nu_{c,i} + \alpha_c] \\ h_{a,\nu,i}^* &= 0 & \text{si } \nu \notin [\nu_{c,i} - \alpha_c, \nu_{c,i} + \alpha_c], \end{aligned} \quad (2.112)$$

où la fréquence de troncature est $\nu_{t,i} = \nu_{c,i} \pm \alpha_c$. La dépendance fréquentielle de $k_{c,\nu}$ est illustrée sur la Fig. 2.5. Comme attendu, les variations du continuum avec la fréquence sont beaucoup moins fortes que celles du coefficient d'absorption. Les valeurs elles-mêmes sont faibles devant celles des centres de raies. Sur la Fig. 2.6 nous voyons effectivement que dans les plages fréquentielles où la valeur de la somme des transitions est forte, le continuum semble avoir une contribution négligeable. Mais d'une part, il y a des plages de fréquence où la valeur de la somme des transitions est faible devant celle du continuum. Par exemple, si nous nous intéressons au phénomène d'absorption de l'eau à 115cm^{-1} , la prise en compte du continuum est évidemment majeure. D'autre part, la physique du transfert radiatif n'est pas linéaire en fonction du coefficient d'absorption : ce que nous voyons sur la Fig. 2.6 nous informe que très indirectement sur l'influence du continuum sur le champ de luminance. Les valeurs même très faibles du coefficient d'absorption comptent beaucoup car l'épaisseur de l'atmosphère étant importante, l'épaisseur optique est alors non négligeable. La luminance monochromatique au sommet de l'atmosphère dans la direction verticale est représentée sur la Fig. 2.7 pour un profil MLS, avec et sans continuum de vapeur d'eau. Dans un tel calcul, nous voyons sans aucun doute la contribution de premier ordre de ce continuum (et donc la raison d'être des travaux encore en cours à son sujet).

2.4.4 Les autres sources de continums

Pour l'instant, nous avons introduit le concept de continuum en lien avec la nécessité d'une correction des profils en ailes de raie : les profils lointains sont imprécis, nous les tronquons, et

1. <https://www.aer.com>

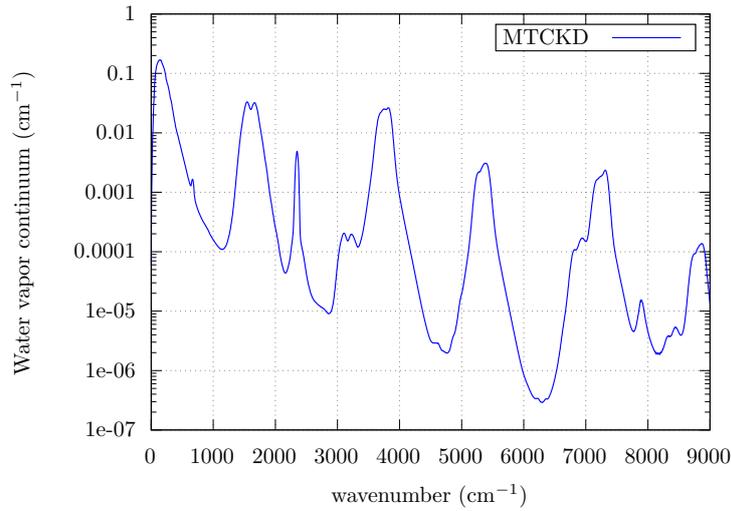


FIGURE 2.5 – Continuum de vapeur d'eau sur l'infrarouge pour une pression de $P = 1.0$ atm, de température $294K$, avec pour espèces de concentration : $\chi_{CO_2} = 2,87 \times 10^{-4}$, $\chi_{O_3} = 3,01 \times 10^{-8}$ et $\chi_{H_2O} = 1,88 \times 10^{-2}$.

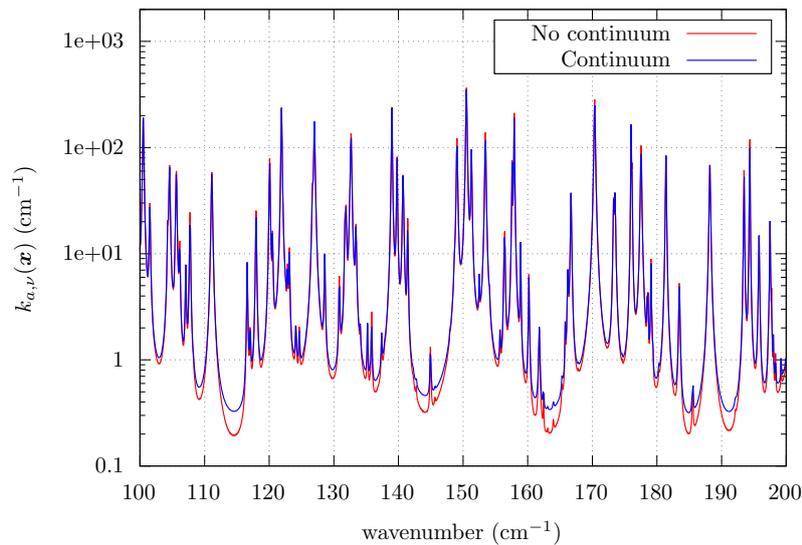


FIGURE 2.6 – Coefficient d'absorption de la vapeur d'eau sur la bande de fréquence $\eta \in [100cm^{-1}, 200cm^{-1}]$ pour une pression de $P = 1.0$ atm, de température $294K$, avec pour concentration, $\chi_{H_2O} = 1.88e - 2$ %. Les deux courbes représentent le coefficient d'absorption sans le continuum, en bleu, et avec le continuum, en noir.

compensons cette troncature par l'ajout d'un continuum. Cependant, il y a des phénomènes physiques qui induisent des continums sans aucun lien avec la stratégie de troncature. Ces autres continums ont peu d'influence pour le transfert radiatif dans l'atmosphère terrestre mais nous les mentionnons car ils peuvent apparaître dans certaines études où le niveau de précision attendu est élevé, et aussi car il y a souvent des confusions dans la littérature entre continuum "d'origine physique" et continuum lié au choix de la troncature.

La principale autre source de continuum est l'absorption induite par collisions [Crawford et al., 1949, Borysov et al., 1984, Hartmann et al., 2021]. Lorsque deux molécules collisionnent entre elles, il arrive que sous certaines conditions, cette collision ne puisse pas être considérée comme instantanée. Durant une période de temps courte, les deux molécules se rapprochent et forment un dipôle unique. Cette "pseudo molécule" temporaire a une complexité géométrique beaucoup plus grande et ses niveaux énergétiques sont beaucoup plus nombreux : beaucoup de transitions possibles, pendant des durées courtes donc avec un élargissement très fort. Dans la structure spectrale qui en ré-

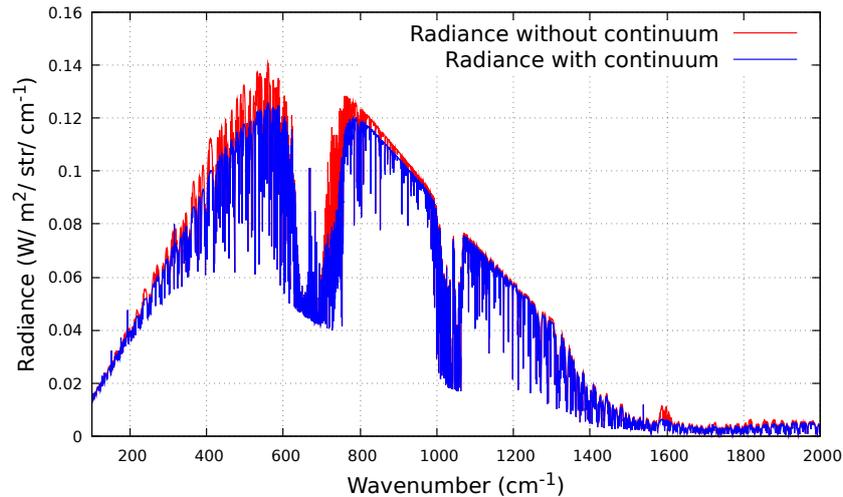


FIGURE 2.7 – Luminance sur la bande de fréquence $\eta \in [200\text{cm}^{-1}, 2000\text{cm}^{-1}]$ dans l’atmosphère, avec pour espèces CO_2 , O_3 et H_2O . Les deux courbes représentent la luminance, sans le continuum en rouge, et avec le continuum en bleu.

sulte, nous ne distinguons plus aucun profil de raie. Comme la durée d’interaction est très courte, chaque transition se répercute en fréquence par une contribution faible mais large et comme les transitions sont nombreuses, elles se superposent fortement. Pour rendre compte de ce phénomène, le choix est alors fait de proposer directement des modèles de continums, sans passer explicitement par l’identification des transitions, et ces continums sont ajoutés à l’absorption de raie usuelle. Nous n’introduisons aucun continuum induit par collision dans nos calculs, mais cette question est par exemple centrale pour l’étude d’atmosphères denses comme l’atmosphère vénusienne [Gruszka and Borysow, 1997, Wordsworth et al., 2010]. Pour la Terre, HITRAN propose des données pour l’ensemble des interactions molécules/atomes [Karman et al., 2019].

2.4.5 L’abandon du modèle raie-par-raie pour certaines molécules et certaines fréquences

Nous venons de parler de deux types de continums. Dans les deux cas, comme les contributions des transitions se traduisent par des spectres variant lentement avec la fréquence (ailes de raies dans le premier cas, raies larges et superposées dans le second cas), nous choisissons de regrouper les contributions de toutes les transitions pour définir un spectre qui ne se construit plus comme une somme de transition mais comme une propriété globale de la molécule en fonction des propriétés thermodynamiques. Nous conservons en général le choix d’écrire le coefficient d’absorption résultant sous la forme d’une section efficace multipliée par la densité moléculaire et plutôt que de continuum, nous parlons souvent de modélisation en section efficace.

La modélisation en section efficace ne concerne pas que les ailes de raies lointaines et les absorptions induites par collisions. Lorsqu’une molécule est trop complexe (comme les CFC, les hydrocarbures ou encore les HFC), il n’est pas facile d’effectuer les simulations quantiques nécessaires à l’identification des raies individuellement. Les expériences sont également délicates et de toute façon les raies sont nombreuses, proches les unes des autres et avec de forts recouvrements. Les spectres résultant de toutes ces raies sont donc beaucoup moins piqués que ceux des molécules dont nous avons parlé jusqu’ici et le choix de retenir une modélisation en section efficace est donc très pertinent (possibilité d’interpoler la section efficace à toute fréquence à partir d’un nombre réduit de fréquences discrètes). Dans d’autres cas, même si une molécule est simple pour certaines bandes fréquentielles trop énergétiques, les expériences sont trop difficiles car la molécule est rapidement détériorée. Ainsi, pour l’ozone, à des fréquences supérieures à $29\,000\text{ cm}^{-1}$ (fréquences de l’UV),

seuls des modèles en section efficace sont disponibles.

2.4.6 Les structures de bande

Dans ce dernier paragraphe sur la spectroscopie moléculaire, nous ne donnons plus aucune information utile au calcul du coefficient d'absorption. Nous essayons seulement de donner quelques repères sur la structure des spectres que nous allons rencontrer. Ces repères nous seront utiles quand nous réfléchirons à la meilleure façon d'accélérer l'accès aux informations sur les raies, typiquement à la mise en place d'arbres hiérarchiques fondés sur un découpage en fréquence.

Jusqu'à présent, nous avons établi l'expression d'une raie spectrale pour une transition énergétique entre un niveau $E_{low,i}$ et un niveau $E_{high,i}$ mais nous n'avons rien précisé sur la nature de ces niveaux. Nous avons seulement posé qu'une molécule peut uniquement se trouver à des niveaux d'énergies quantifiés. Il n'est pas possible de la trouver dans une infinité de configurations énergétiques continues. L'origine de ces niveaux discrets énergétiques est l'objet même de la physique quantique. Il est donc nécessaire de faire appel à ce corpus lorsque nous cherchons à comprendre où sont situés les centres de raies dans l'ensemble de la plage fréquentielle qui nous intéresse, essentiellement l'infrarouge lointain, le proche infrarouge et le visible.

L'énergie d'une molécule est ici la somme de ses énergies de translation (qui n'est pas quantifiée), électronique, vibrationnelle et rotationnelle (les trois étant quantifiées). Pour un atome simple, il n'existe que des énergies de translation et électronique. Plus la molécule se complexifie et plus les degrés de liberté augmentent. À partir de deux noyaux, les modes de rotation et de vibration sont à prendre en compte. À certaines géométries particulières, nous pourrions faire correspondre des parties du spectre électromagnétique. Ainsi, les molécules triatomiques, telles le CO_2 et H_2O , ont de fortes contributions dans des modes ro-vibrationnels (combinaison d'un état de rotation et d'un état de vibration) correspondant à l'infrarouge. Des molécules diatomique, comme le O_2 , auront plus d'impact dans le domaine visible.

Effet vibrationnel Exceptées les molécules monoatomiques, toutes les molécules possèdent des transitions vibrationnelles. Les effets vibrationnels des molécules peuvent par exemple être modélisés comme des oscillateurs harmoniques pour des molécules diatomiques. Pour des molécules plus complexes, nous rentrons dans la théorie des groupes. L'étude quantique de l'oscillateur conduit à l'identification des modes de vibrations discrets et permet la quantification de leurs énergies. Une fois traduites en fréquence, les ordres de grandeur des énergies de vibration correspondent aux plages fréquentielles que nous étudions prioritairement (infrarouge lointain et proche infrarouge), alors que les énergies de rotation sont plus faibles (fréquences micro-ondes) et les énergies électroniques plus élevées (visible et ultraviolets). Nous pouvons donc dire que la première signature des spectres que nous observons est celle des modes de vibration. Certains modes de vibration ont des énergies très proches car ils correspondent à des déformations géométriques voisines. Cela conduit à des raies de vibration très proches en fréquence et nous parlons alors de bandes de vibration. Nous rencontrons souvent la dénomination "bande Q" pour ces bandes n'impliquant que des transitions vibrationnelles.

Effet rotationnel Une molécule peut tourner autour de trois axes. Pour des molécules simples qui tournent autour de leur centre de masse, un modèle de rotor rigide est typiquement employé pour trouver les modes de rotation discrets et en déduire leurs énergies (toujours d'un point de vue quantique). Nous avons déjà dit que celles-ci sont plus faibles que celles des modes de vibration. Les transitions purement rotationnelles se traduisent typiquement par une fréquence micro-onde et nous ne les rencontrerons donc pas dans notre étude. Nous pouvons cependant retenir une idée importante qui nous sera utile quand les rotations seront combinées aux vibrations : les modes de rotation sont repérés à l'aide d'un nombre quantique noté J et les seules transitions rotationnelles possibles correspondent à une variation unitaire de J . Il existe donc seulement des transitions d'un état J vers l'état $J + 1$ ou d'un état J vers l'état $J - 1$.

Effet ro-vibrationnel Les transitions entre deux états vibrationnels différents correspondent bien aux fréquences qui nous intéressent. Les transitions entre deux états rotationnels différents correspondent à des fréquences trop basses. Mais par contre quand une transition implique à la fois un changement d'état de vibration et un changement d'état de rotation, alors la fréquence correspondante reste dans la plage qui nous intéresse. Au premier ordre, il s'agit de la fréquence de la transition vibrationnelle, mais elle est décalée d'un petit saut fréquentiel correspondant à la transition rotationnelle. Donc, pour une raie de vibration pure prise dans la branche Q, nous trouverons tout un ensemble de réplifications de cette raie, légèrement plus haut en fréquence, correspondant à la même transition vibrationnelle combinée (dans une pensée en émission) à un passage d'un état de rotation J à l'état de rotation $J - 1$ (nous passons à un état de rotation d'énergie plus faible donc le photon émis est plus énergétique), et de même nous trouverons un ensemble de réplifications de cette même raie, légèrement plus bas en fréquence, correspondant toujours à la même transition vibrationnelle mais cette fois combinée à un passage d'un état de rotation J à l'état de rotation $J + 1$ (nous passons à un état de rotation d'énergie plus élevé donc le photon émis est moins énergétique). Pour les raies de fréquences inférieures, nous parlons de la branche P et pour celles de fréquences supérieures nous parlons de la branche R. La figure 2.8 illustre ces bandes P, Q et R sur l'exemple de la molécule de HCN (figure issue de l'HDR de Hervé Herbin²). Ce que nous appelons une bande de rotation-vibration est l'ensemble de ces trois branches.

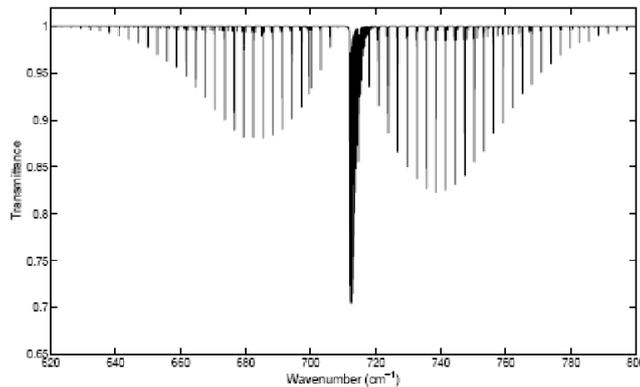


FIGURE 2.8 – Spectre en transmission du mode de vibration fondamentale ν_2 de HCN. Les branches P et R sont situées respectivement à gauche et à droite. Les raies les plus intenses au centre appartiennent à la branche Q.

Les figures 2.9 et 2.10 représentent l'intégralité du spectre infrarouge avec lequel nous travaillons ainsi que la variabilité du spectre en fonction de la fréquence sur des intervalles de plus en plus restreints.

2.5 Les transitions nulles pour le couplage

Un des objectifs de la thèse est d'effectuer des estimations de grandeurs radiatives directement en raie-par-raie, c'est-à-dire lorsque nous considérons que le modèle de coefficient d'absorption est donné par la somme de raies spectrales. Nous nous proposons de ne plus "voir" dans nos modèles le coefficient d'absorption mais uniquement ces raies spectrales. De plus, l'idée sera d'échantillonner une raie unique par la méthode de Monte Carlo, proposition n'étant réalisable que par l'utilisation des événements fictifs.

2.5.1 Première étape : le choix du collisionneur

À ce stade, nous disposons de l'intégralité du modèle spectral en ce qui concerne l'absorption. Nous n'avons pas décrit les modèles que nous emploierons pour la diffusion : ils seront décrits

2. https://loa.univ-lille.fr/documents/L0A/formation/theses/2014_Herbin.pdf

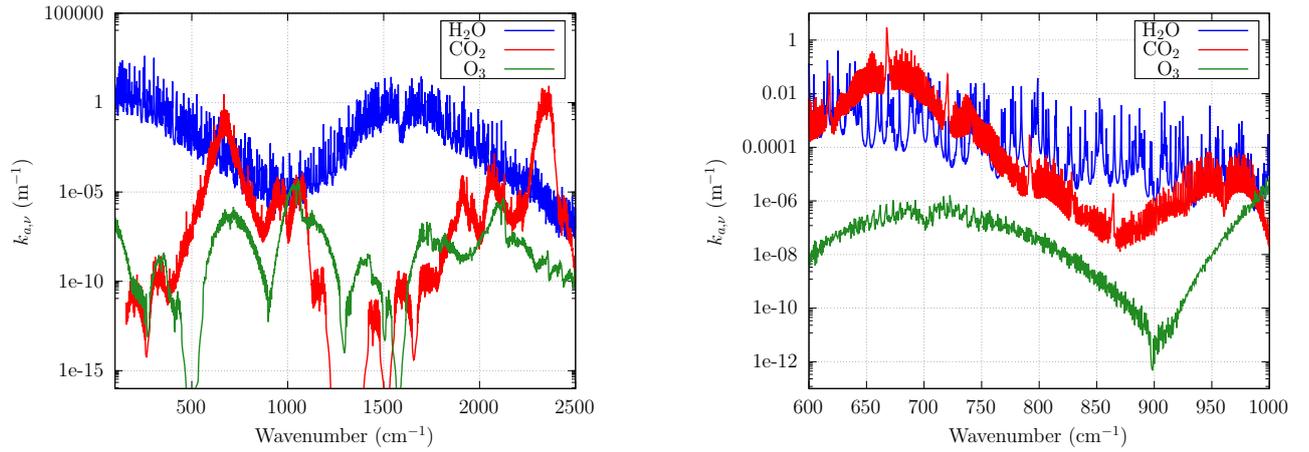


FIGURE 2.9 – Spectres sur tout l’infrarouge thermique [$100\text{ cm}^{-1}; 2500\text{ cm}^{-1}$] (figure de gauche) pour les molécules les plus absorbantes dans ce domaine fréquentiel (H_2O , CO_2 et O_3). La figure de droite est un zoom sur l’intervalle [$600\text{ cm}^{-1}; 1000\text{ cm}^{-1}$]

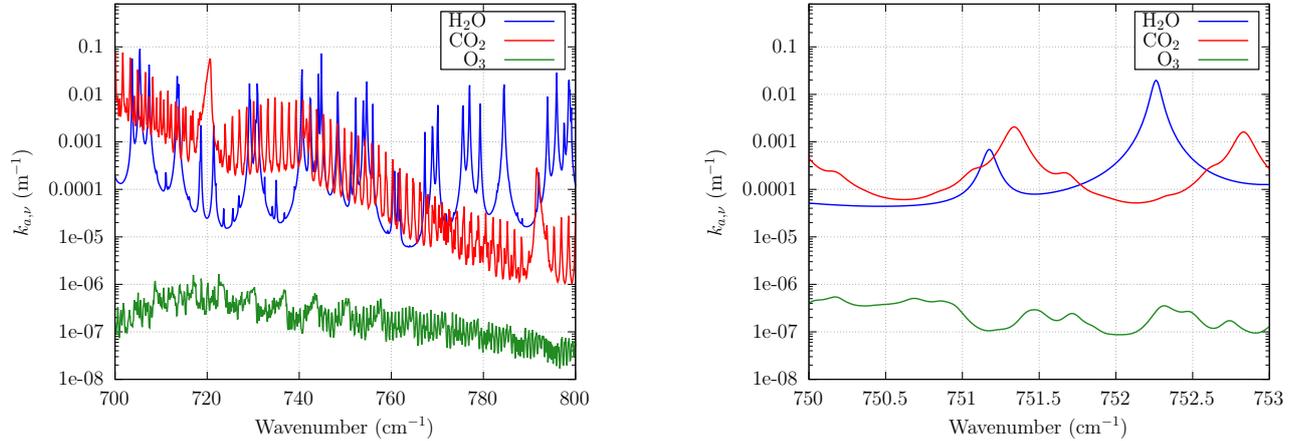


FIGURE 2.10 – Zoom sur la variabilité des raies sur le domaine fréquentiel ($[700\text{ cm}^{-1}; 800\text{ cm}^{-1}]$ pour la figure de gauche et $[750\text{ cm}^{-1}; 753\text{ cm}^{-1}]$ pour celle de droite). Uniquement pour un intervalle de quelques cm^{-1} , les raies commencent à apparaître (pour H_2O , CO_2). Pour O_3 , il y a encore trop de raies pour apercevoir leurs effets isolés.

brièvement au moment où nous présenterons les résultats de simulation. Ce qu’il faut en retenir, c’est qu’ils se présenteront sous la forme d’une section efficace de diffusion et un coefficient d’asymétrie (un résumé de la fonction de phase), tous deux interpolés en fréquence à partir de valeurs discrètes précalculées. En résumé, en termes de propriétés radiatives, et en laissant de côté le coefficient d’asymétrie qui n’a pas le même statut (il n’intervient pas dans la statistique du libre parcours d’extinction) :

- nous disposons d’un modèle de raie qui nous permet de connaître la contribution $h_{a,\nu,i}$ au coefficient d’absorption $k_{a,\nu}$ de chacune des N_t raies du spectre.
- Des modèles de continuum nous permettent de corriger les raies lointaines, potentiellement pour chaque espèce moléculaire, mais aussi de tenir compte d’autres sources de continuum. Nous notons N_c le nombre de continums et $k_{a,\nu,j}^c$ la contribution au coefficient d’absorption du j -ème continuum.
- Des modèles en section efficace pour les molécules pour lesquels le modèle raie-par-raie a été abandonné (e.g. du fait d’une structure géométrique trop complexe). Nous notons N_{mc} le nombre de ces molécules et $k_{a,\nu,j}^{mc}$ la contribution au coefficient d’absorption de la j -ème molécule.
- Des modèles en section efficace pour les diffuseurs. Nous notons N_d le nombre d’espèces diffu-

santes et pour le j -ème diffuseur, nous notons $k_{a,\nu,j}^d$, $k_{s,\nu,j}^d$ et $g_{\nu,j}$ la contribution au coefficient d'absorption, la contribution au coefficient de diffusion et le paramètre d'asymétrie de la fonction de phase, respectivement.

Pour chaque coefficient d'absorption et chaque coefficient de diffusion, nous introduisons un majorant en le symbolisant par un chapeau, soit $\hat{k}_{a,\nu} > k_{a,\nu}$, $\hat{k}_{a,\nu,j}^c > k_{a,\nu,j}^c$, etc. Le coefficient d'extinction majorant total est donc

$$\hat{k}_{e,\nu} = \hat{k}_{a,\nu} + \sum_{j=1}^{N_c} \hat{k}_{a,\nu,j}^c + \sum_{j=1}^{N_{mc}} \hat{k}_{a,\nu,j}^{mc} + \sum_{j=1}^{N_d} \left(\hat{k}_{a,\nu,j}^d + \hat{k}_{s,\nu,j}^d \right). \quad (2.113)$$

À chaque collision, l'algorithme à collision nulle commencera par choisir aléatoirement un collisionneur selon les probabilités $P_\nu^r = \frac{\hat{k}_{a,\nu}}{\hat{k}_{e,\nu}}$ pour les raies d'absorption, $P_{\nu,j}^c = \frac{\hat{k}_{a,\nu,j}^c}{\hat{k}_{e,\nu}}$ pour le j -ème continuum, $P_{\nu,j}^{mc} = \frac{\hat{k}_{a,\nu,j}^{mc}}{\hat{k}_{e,\nu}}$ pour la j -ème molécule exclue du modèle raie-par-raie et $P_{\nu,j}^d = \frac{\hat{k}_{a,\nu,j}^d + \hat{k}_{s,\nu,j}^d}{\hat{k}_{e,\nu}}$ pour le j -ème diffuseur. Ensuite, pour le collisionneur retenu nous disposerons d'un jeu de probabilité d'absorption, de diffusion et de collision nulle :

- pour les raies d'absorption, $P_{a,\nu} = \frac{k_{a,\nu}}{\hat{k}_{a,\nu}}$, $P_{s,\nu} = 0$ et $P_{n,\nu} = 1 - P_{a,\nu}$;
- pour les continums, $P_{a,\nu} = \frac{k_{a,\nu,j}^c}{\hat{k}_{a,\nu,j}^c}$, $P_{s,\nu} = 0$ et $P_{n,\nu} = 1 - P_{a,\nu}$;
- pour les modèles exclus du modèle raie-par-raie, $P_{a,\nu} = \frac{k_{a,\nu,j}^{mc}}{\hat{k}_{a,\nu,j}^{mc}}$, $P_{s,\nu} = 0$ et $P_{n,\nu} = 1 - P_{a,\nu}$;
- pour les diffuseurs, $P_{a,\nu} = \frac{k_{a,\nu,j}^d}{\hat{k}_{a,\nu,j}^d + \hat{k}_{s,\nu,j}^d}$, $P_{s,\nu} = \frac{k_{s,\nu,j}^d}{\hat{k}_{a,\nu,j}^d + \hat{k}_{s,\nu,j}^d}$ et $P_{n,\nu} = 1 - P_{a,\nu} - P_{s,\nu}$.

2.5.2 Ce que nous cherchons à éviter : sommer les contributions de toutes les raies

Lorsque les raies d'absorption sont retenues, dans une approche en collision nulle usuelle il est nécessaire de calculer $P_{a,\nu} = \frac{k_{a,\nu}}{\hat{k}_{a,\nu}}$, avec $k_{a,\nu} = \sum_{i=1}^{N_t} h_{a,\nu,i}$, soit :

$$P_{a,\nu} = \frac{\sum_{i=1}^{N_t} h_{a,\nu,i}}{\hat{k}_{a,\nu}}. \quad (2.114)$$

Toutes les questions soulevées dans cette thèse partent de cette expression de la probabilité d'absorption dans le cas d'un modèle raie-par-raie. Notre objectif ne se résume pas à la seule optimisation des temps de calcul, un enjeu essentiel étant aussi la lecture physique de l'algorithme, c'est-à-dire le sens physique qu'il est possible d'attacher aux chemins que nous échantillons, notamment avec l'objectif d'avoir plus de souplesse quand nous cherchons à aller plus loin dans la physique spectroscopique. Cependant, commençons d'abord par nous concentrer sur les seuls temps de calcul. La somme $\sum_{i=1}^{N_t} h_{a,\nu,i}$ est très coûteuse.

Pour bien comprendre l'enjeu, il faut d'abord comprendre pourquoi la difficulté est attachée aux raies d'absorption et pas aux autres contributions du coefficient d'absorption. Pour les autres ($k_{a,\nu,j}^c$, $k_{a,\nu,j}^{mc}$, $k_{a,\nu,j}^d$ et $k_{s,\nu,j}^d$), le modèle a la forme d'une section efficace et, pour obtenir la contribution au coefficient d'absorption, la seule opération calculatoire est le produit de la section efficace par la densité de l'espèce associée. De plus, ces sections efficaces varient lentement avec la fréquence. Elles sont donc stockées pour un nombre limité de fréquences discrètes et la valeur pour une fréquence donnée est obtenue par interpolation. Sans rentrer dans plus de détails (e.g. dépendance en pression et en température, accès accéléré aux données d'interpolation), ces calculs sont typiques de la gestion des données en champ usuelles dans le calcul scientifique et ne posent aucune difficulté. Il en va de même pour leurs majorants qui sont conçus comme une information de premier niveau, plus

grossière (pourvu qu'elle soit bien majorante), autorisant des interpolations encore moins exigeantes. Typiquement, nous pouvons souvent utiliser un seul majorant pour toutes les valeurs de température.

Pour $k_{a,\nu}$ et $\hat{k}_{a,\nu}$ la question se pose en des termes très différents. À lui tout seul, le majorant $\hat{k}_{a,\nu}$ est déjà une difficulté. Bien sûr, ce n'est qu'un majorant, mais si ce majorant est trop grossier, cela se traduira par beaucoup de collisions nulles. Or, nous avons vu que le spectre de raies varie très fortement avec la fréquence et que les valeurs du coefficient d'absorption en ailes de raies, même si elles sont faibles par rapport à celles des centres de raies, jouent un rôle essentiel. Nous ne pouvons donc nous permettre d'avoir un majorant trop grossier ni aux centres des raies, ni en ailes de raies. Le spectre de $\hat{k}_{a,\nu}$ doit donc être un spectre de raies, avec typiquement un million de raies majorantes. De plus, nous savons que les largeurs de raies changent beaucoup avec la pression, donc il va falloir que ce spectre de raies majorant s'ajuste finement avec l'altitude.

Ensuite $k_{a,\nu}$ est une somme sur les N_t transitions. En pratique, il ne s'agit pas d'une somme sur un million de transitions car les ailes de raies sont tronquées. Quand nous avons besoin de calculer $k_{a,\nu}$ pour une fréquence donnée, il suffit donc de sommer sur les transitions dont les contributions ne sont pas tronquées à cette fréquence. Le nombre de raies est donc plus faible. Mais nous parlons encore de milliers de transitions. Or, nous avons vu que chaque contribution $h_{a,\nu,i}$ d'une raie indicée i implique le calcul d'un profil de Voigt, et nous savons que le calcul du profil de Voigt est numériquement coûteux. En pratique, à notre connaissance aucun code de calcul Monte Carlo ne calcule $k_{a,\nu}$ à la volée comme $k_{a,\nu} = \sum_{i=1}^{N_t} h_{a,\nu,i}$ en chaque point le long du chemin radiatif. Les spectres de $k_{a,\nu}$ sont précalculés et tabulés, très finement en fréquence, plus grossièrement en pression et en température.

Tout l'enjeu de la thèse de Mathieu Galtier a été précisément d'éviter ces précalculs, d'une part pour éviter les sources d'incertitudes associées à une interpolation très délicate et d'autre part pour éviter la nécessité de reconstruire les données de précalculs à chaque fois que nous souhaitons changer une hypothèse dans le modèle spectroscopique. Nous travaillerons à améliorer sa proposition, mais nous allons commencer par la redonner dans tous ses détails car elle a déjà fait la preuve d'une réelle praticabilité. Nous adoptons donc, à partir de maintenant, sa posture qui consiste à essayer de ne jamais avoir à calculer la somme $\sum_{i=1}^{N_t} h_{a,\nu,i}$ au cœur de l'algorithme de Monte Carlo. Il y aura des précalculs, mais dans l'algorithme lui-même, $k_{a,\nu}$ ne sera jamais calculé. Cela signifie notamment que dans l'algorithme à collisions nulles, la probabilité d'absorption ne pourra pas être calculée avec l'Eq. 2.114.

2.5.3 Deuxième étape : remplacer le coefficient d'absorption par l'espérance d'une variable aléatoire W_{spec}

Mathieu Galtier n'a pas posé la question en ces termes, mais ici, nous allons redire son travail en mettant en avant l'idée que lorsque nous partons avec l'objectif de résoudre le transfert radiatif par Monte Carlo sans jamais calculer le coefficient d'absorption résultant de la spectroscopie, ce que nous cherchons à faire, c'est concevoir un algorithme de Monte Carlo s'attaquant au problème couplé : transfert radiatif *et* spectroscopie.

En introduction de cette thèse, nous nous sommes posé exactement la même question en chimie lorsque nous avons réfléchi à la façon de coupler la cinétique chimique aux transferts thermiques. La grandeur qu'il s'agissait de ne jamais calculer était la température. En cinétique chimique, la fréquence réactionnelle est fonction de la température T et c'est la physique des transferts thermiques qui a comme objet de définir T en chaque point du réacteur et à chaque date. En transfert radiatif, le coefficient d'extinction est une fonction du coefficient d'absorption des raies moléculaires $k_{a,\nu}$ et c'est la physique de la spectroscopie moléculaire qui a comme objet de définir $k_{a,\nu}$ en chaque point de l'atmosphère et à chaque date. Pour la chimie, nous avons vu que l'idée d'introduire des événements fictifs permet d'avancer dans l'algorithme sans connaître la température, donc sans faire appel à la thermique. Nous utilisons une fréquence réactionnelle majorante pour trouver l'instant de la future réaction alors qu'à l'origine, il aurait fallu connaître la température pour trouver cet instant. En

transfert radiatif, il en va de même : nous pouvons suivre le chemin radiatif en utilisant le majorant de $k_{a,\nu}$ au lieu de $k_{a,\nu}$ lui-même, donc nous pouvons avancer dans l'algorithme sans avoir eu besoin de faire appel à la spectroscopie. Lorsque l'instant de la réaction est trouvé, il s'agit de faire appel à la thermique pour corriger le fait que jusque-là nous avons utilisé une fréquence réactionnelle majorée : il faut donner place à des réactions nulles pour compenser cette majoration (certaines réactions identifiées ne sont pas effectives). Mais l'idée est qu'ici, il n'est pas nécessaire de lancer un Monte Carlo entier pour calculer la température locale. Il suffit de réaliser un seul poids du Monte Carlo de la thermique : la moyenne d'un grand nombre de ces poids aurait donné une estimation de la température locale, mais nous nous contentons d'un seul poids. Et c'est avec la valeur de ce seul poids que nous effectuons le tirage aléatoire permettant de décider si la réaction identifiée est effective ou nulle. C'est en ce sens que la température n'est jamais calculée. Un seul poids de Monte Carlo est nécessaire.

Nous procédons exactement de la même façon avec la physique spectroscopique. Admettons que nous disposions d'un algorithme de Monte Carlo estimant $k_{a,\nu}$ comme la moyenne de poids w_{spec} qui sont des réalisations d'une variable aléatoire poids notée W_{spec} . Nous avons donc :

$$k_{a,\nu} = \mathbb{E}(W_{spec}). \quad (2.115)$$

Quand nous avons besoin de décider si une collision est une absorption effective ou une collision nulle, au lieu d'utiliser $P_{a,\nu} = \frac{k_{a,\nu}}{\hat{k}_{a,\nu}}$, donc de calculer $k_{a,\nu}$, nous échantillons un seul poids de spectroscopie w_{spec} et nous redéfinissons la probabilité d'absorption à l'aide de ce poids :

$$P_{a,\nu} = \frac{w_{spec}}{\hat{k}_{a,\nu}}. \quad (2.116)$$

C'est avec cette nouvelle probabilité que nous décidons ensuite si l'absorption par les raies est effective ou nulle. L'algorithme de Monte Carlo couple le transfert radiatif à la spectroscopie au sens où quand un *chemin radiatif* a besoin d'une information venant de la spectroscopie, cela conduit à la naissance d'un *chemin spectroscopique* et le *chemin couplé* ainsi défini sera donc un chemin radiatif usuel avec des branches spectroscopiques à chacune des collisions moléculaires correspondant au modèle raie-par-raie.

En redisant l'idée de Mathieu Galtier sous cet angle, une idée très importante apparaît : cette stratégie restera valable avec un autre modèle spectroscopique que celui de la Sec. 2.4 ou avec une autre physique radiative que celle de la Sec. 2.2, si et seulement si :

- nous savons construire un algorithme de Monte Carlo calculant $k_{a,\nu}$ selon la nouvelle physique spectroscopique ;
- nous savons utiliser le concept de collision nulle (ou d'évènement fictif au sens élargi) pour la nouvelle physique radiative.

Nous avons déjà annoncé que différentes ouvertures possibles seront listées au Chap. 5. Pour l'essentiel, c'est en ce sens qu'elles ont été envisagées : quelles sont les physiques spectroscopiques débordant le cadre de la Sec. 2.4 pour lesquelles nous disposerions d'un algorithme de Monte Carlo ? Les corrélations entre raies (le "line mixing"), le hors équilibre thermodynamique local, seront visités tour à tour pour voir ce que pourrait signifier la proposition de Mathieu Galtier face aux questions scientifiques identifiées dans ces domaines (telles que nous les comprenons). Dans le même chapitre, nous nous poserons aussi la question de coupler une spectroscopie de raies avec une autre physique radiative : celle impliquant un indice de réfraction variant significativement dans l'espace et induisant des courbures des rayons. Ici, la question ne sera pas du côté de la spectroscopie mais du côté du transfert radiatif : sommes-nous encore dans une pensée cinétique ? Pouvons-nous encore nous servir des collisions nulles pour construire un espace de chemins couplés rayonnement/spectroscopie ?

Mais pour l'instant, dans la fin de ce chapitre et dans les deux chapitres qui suivront, nous nous en tiendrons strictement au transfert radiatif de la Sec. 2.2 (trajectoires de photons rectilignes) et à

la spectroscopie de Sec. 2.4 (raies indépendantes sous hypothèse d'équilibre thermodynamique local). La prochaine étape est donc de proposer un algorithme de Monte Carlo pour l'estimation de $k_{a,\nu}$ en accord avec la Sec. 2.4.

2.5.4 Troisième étape : échantillonnage de la variable aléatoire, le concept de W_{spec} en transition nulle

Nous souhaitons définir une variable aléatoire w_{spec} dont l'espérance soit égale à $k_{a,\nu}$ (équation 2.115), c'est-à-dire proposer un algorithme de Monte Carlo estimant la somme $\sum_{i=1}^{N_t} h_{a,\nu,i}$. Pour cela, il suffit de choisir un jeu de probabilités P_i pour chacune des transitions et écrire :

$$k_{a,\nu} = \sum_{i=1}^{N_t} P_i \frac{h_{a,\nu,i}}{P_i}. \quad (2.117)$$

Le poids de Monte Carlo devient alors $\frac{h_{a,\nu,i}}{P_i}$. Toute la question se résume alors à choisir P_i de façon à minimiser la variance du poids, la probabilité idéale étant $P_{i,Ideal} = \frac{h_{a,\nu,i}}{k_{a,\nu}}$: le poids devient $\frac{h_{a,\nu,i}}{P_{i,Ideal}} = k_{a,\nu}$ quelle que soit la transition échantillonnée, donc l'estimateur est exact dès le premier tirage. Bien sûr, nous ne pouvons pas utiliser cette probabilité idéale puisqu'elle sous-entend que nous connaissons déjà la valeur de $k_{a,\nu}$ alors que c'est précisément elle que l'algorithme doit évaluer. Reste que tout l'enjeu est là : se rapprocher le plus possible de ce jeu de probabilité idéal et pour cela, nous allons essayer de nous appuyer sur des grandeurs approchées que nous pourrions précalculer.

La première idée est alors d'utiliser le fait que nous allons de toute façon disposer d'une grandeur approchée qui sera $\hat{k}_{a,\nu}$, le majorant de $k_{a,\nu}$. Nous supposons que pour construire ce majorant de la somme des contributions de chaque transition, nous allons utiliser un majorant $\hat{h}_{a,\nu,i}$ de chaque transition, soit :

$$\hat{k}_{a,\nu} = \sum_{i=1}^{N_t} \hat{h}_{a,\nu,i}, \quad (2.118)$$

avec $\hat{h}_{a,\nu,i} > h_{a,\nu,i}$. Donc, ces majorants de chaque raie sont supposés disponibles et pas être trop éloignés de $h_{a,\nu,i}$ car sinon nous aurions trop de collisions nulles. Nous pouvons donc les utiliser pour définir une probabilité d'échantillonnage des transitions qui ne sera pas trop éloignée de la probabilité idéale. Nous retenons donc :

$$P_i = \frac{\hat{h}_{a,\nu,i}}{\hat{k}_{a,\nu}}, \quad (2.119)$$

qui vérifie bien $\sum_{i=1}^{N_t} P_i = 1$. Nous obtenons donc :

$$k_{a,\nu} = \sum_{i=1}^{N_t} P_i \left(\frac{h_{a,\nu,i}}{P_i} \right) = \sum_{i=1}^{N_t} P_i \left(\frac{h_{a,\nu,i}}{\frac{\hat{h}_{a,\nu,i}}{\hat{k}_{a,\nu}}} \right) = \sum_{i=1}^{N_t} P_i \left(\hat{k}_{a,\nu} \frac{h_{a,\nu,i}}{\hat{h}_{a,\nu,i}} \right). \quad (2.120)$$

Nous avons bien obtenu ce que nous souhaitons : $k_{a,\nu}$ s'écrit comme une espérance d'un poids de Monte Carlo obtenu en échantillonnant un indice de transition i selon le jeu de probabilité P_i et en retenant $w_{spec} = \hat{k}_{a,\nu} \frac{h_{a,\nu,i}}{\hat{h}_{a,\nu,i}}$. Nous utiliserons les notations suivantes :

- I est une variable aléatoire sur $(1, 2, 3 \dots N_t)$ dont le jeu de probabilités $(P_1, P_2, P_3 \dots P_{N_t})$ est défini selon l'équation 2.119 ;
- le poids de Monte Carlo est :

$$W_{spec} = \hat{k}_{a,\nu} \frac{h_{a,\nu,I}}{\hat{h}_{a,\nu,I}}, \quad (2.121)$$

dont l'espérance est bien $\mathbb{E}(W_{spec}) = k_{a,\nu}$.

Remarque : dans cet énoncé, nous sommes partis de la connaissance du majorant total $\hat{k}_{a,\nu}$ et de chaque majorant de raie $\hat{h}_{a,\nu,i}$ pour définir la probabilité d'échantillonnage P_i . En pratique, Mathieu Galtier est parti de la connaissance du majorant total et de la probabilité d'échantillonnage pour construire le majorant de raie. Mais la logique est strictement équivalente.

Quand nous employons un échantillon w_{spec} du poids W_{spec} que nous venons de trouver pour calculer la probabilité d'absorption $P_{a,\nu,i}$ selon l'équation 2.122, nous trouvons :

$$P_{a,\nu,i} = \frac{w_{spec}}{\hat{k}_{a,\nu}} = \frac{h_{a,\nu,i}}{\hat{h}_{a,\nu,i}}. \quad (2.122)$$

Cette probabilité d'absorption est construite comme le rapport entre la contribution de la transition et son majorant. Dans la logique des événements fictifs nous interprétons donc cette probabilité comme la probabilité que la transition soit effective. De même $1 - P_{a,\nu,i} = \frac{\hat{h}_{a,\nu,i} - h_{a,\nu,i}}{\hat{h}_{a,\nu,i}}$ est la probabilité que la transition soit nulle. Nous voyons donc que cette stratégie de sélection d'une absorption effective ou d'une collision nulle se fait en deux étapes :

- nous commençons par sélectionner une transition en utilisant les majorants des transitions ;
- nous effectuons un test de Bernoulli à l'échelle de la transition pour choisir une transition effective (une absorption) ou une transition nulle selon le rapport entre la vraie contribution de la transition et son majorant.

Donc, en dehors des pré-calculs, ce n'est qu'à l'étape du test de Bernoulli que le profil de Voigt sera employé pour calculer $h_{a,\nu,i}$ et il ne le sera qu'une seule fois.

En résumé, dans un milieu purement absorbant constitué uniquement de gaz :

$$\mathbf{u} \cdot \vec{\text{grad}}_X L_\nu = -k_{a,\nu} L_\nu + k_{a,\nu} L_\nu^{eq}(T) - k_{n,\nu} L_\nu + k_{n,\nu} L_\nu. \quad (2.123)$$

Nous introduisons alors le nouveau coefficient d'absorption pour écrire

$$\mathbf{u} \cdot \vec{\text{grad}}_X L_\nu = -\hat{k}_{a,\nu} L_\nu + \hat{k}_{a,\nu} L_\nu^*, \quad (2.124)$$

avec le terme de rappel L_ν^* formulé comme :

$$L_\nu^* = \sum_i P_i \left(\frac{h_{a,\nu,i}}{\hat{h}_{a,\nu}} L_\nu^{eq}(T) + \frac{h_{n,\nu,i}}{\hat{h}_{a,\nu}} L_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) \right). \quad (2.125)$$

Deux événements peuvent se produire :

- une probabilité d'absorption $P_{a,\nu,i} = \frac{h_{a,\nu,i}}{\hat{h}_{a,\nu}}$, auquel cas nous retenons la luminance d'équilibre ;
- une probabilité de collision nulle $P_{n,\nu,i} = \frac{h_{n,\nu,i}}{\hat{h}_{a,\nu}} = 1 - P_{a,\nu,i}$, auquel cas l'algorithme est poursuivi sans changer de direction (la collision est fictive).

Pour un milieu hétérogène sans diffusion et avec uniquement des espèces gazeuses, l'utilisation de collisions nulles permet donc de formuler la luminance de la façon suivante :

$$L_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) = \int_0^{+\infty} p_{\hat{\mathcal{L}}}(\hat{l}; \nu, t) d\hat{l} \left[\begin{array}{l} \mathcal{H}(\hat{l} > l^{\partial\Omega}(\mathbf{x}, -\mathbf{u})) L_\nu^{\partial\Omega}(\mathbf{y}(\mathbf{x}, -\mathbf{u}), \mathbf{u}, t) \\ + \mathcal{H}(\hat{l} < l^{\partial\Omega}(\mathbf{x}, -\mathbf{u})) \sum_i P_i \left[\begin{array}{l} P_{a,\nu,i} L_\nu^{eq}(\mathbf{x} - \hat{l}\mathbf{u}) \\ + P_{n,\nu,i} L_\nu(\mathbf{x} - \hat{l}\mathbf{u}, \mathbf{u}, t) \end{array} \right] \end{array} \right]. \quad (2.126)$$

2.5.5 Les choix de Mathieu Galtier

Nous venons de décrire le principe de l'approche proposée par Mathieu Galtier. Reste qu'en pratique, il faut faire une proposition pour le majorant du coefficient d'absorption $\hat{k}_{a,\nu}$, celui qui résulte des contributions, à la fréquence ν , de toutes les raies du spectre qui peuvent contribuer à cette fréquence, c'est-à-dire toutes celles dont le centre de raie est assez proche pour qu'à cette distance les ailes de raie ne soient pas encore tronquées. Il faut être capable de faire cette proposition pour chaque fréquence et pour chaque composition atmosphérique. Ensuite, il faut faire une autre proposition, plus difficile encore, pour le majorant $\hat{h}_{a,\nu,i}$ de la contribution de chaque transition, là encore pour chaque fréquence et pour chaque composition atmosphérique. Nous allons consacrer le chapitre suivant à cette double question en faisant appel à une réflexion informatique inspirée de la pratique de la synthèse d'images. Mais dans sa thèse, avant de théoriser ce rapport à une immense quantité d'informations, une immensité qui vient principalement du fait que la question se repose à chaque nouvelle fréquence en des termes très différents, Mathieu Galtier a d'abord cherché à s'appuyer sur la physique spectrale pour énoncer une première proposition. Cette proposition est celle qui a permis de prendre la mesure des enjeux, de voir tous les bénéfices qui peuvent être attendus d'une telle approche statistique du raie-par-raie à la fois en physique atmosphérique et en combustion. Par la suite, nous ferons d'autres choix, mais nous terminerons quand même ce chapitre en décrivant l'intégralité de son algorithme dont il a montré qu'il était déjà praticable et surtout qui illustre très bien toutes les contraintes auxquelles nous devons faire face quand nous souhaitons aller au bout du couplage du transfert radiatif à la spectroscopie, c'est-à-dire compléter entièrement la question du rapport aux données spectroscopiques.

Son premier choix a été de construire des spectres haute résolution pour un jeu de variables thermodynamiques couvrant grossièrement l'ensemble des possibles. Nous notons $k_{a,\nu,ref}$ ces spectres qui serviront de référence. Pour construire le majorant $\hat{k}_{a,\nu}$, il choisit le spectre le plus proche et introduit un facteur $\zeta > 1$ pour augmenter suffisamment ce spectre de référence de façon à ce qu'il soit bien toujours majorant (nous verrons qu'en pratique, pour d'autres raisons, il faudra augmenter ζ beaucoup plus fortement). Ensuite, comme nous l'avons déjà dit, il a choisi de ne pas travailler sur le majorant $\hat{h}_{a,\nu,i}$ de chaque transition, mais sur le jeu des probabilités P_i . Cela revient concrètement au même puisque $\hat{h}_{a,\nu,i} = P_i \hat{k}_{a,\nu}$, soit $\hat{h}_{a,\nu,i} = P_i \zeta k_{a,\nu,ref}$. Il faut définir un jeu de probabilités P_i qui à une fréquence ν , permet de choisir statistiquement les transitions qui compteront le plus dans l'estimation de $k_{a,\nu}$. Ces transitions peuvent avoir un centre de raie plus ou moins proche de la fréquence considérée et une intensité forte ou faible. Toute la difficulté réside dans le fait de tenir compte dans notre choix du jeu de probabilités de toutes les configurations spectrales. Nous pouvons avoir une raie très proche de notre fréquence d'intérêt mais avec une intensité très faible qui n'aura pas de poids dans notre calcul. Inversement, nous pouvons avoir une raie très lointaine mais très intense qui aura une importance cruciale. De plus, la largeur de la raie rend compte de son étalement et va elle aussi jouer un rôle important. Il y a donc une stratégie à adopter entre l'éloignement de la raie, son intensité et sa largeur. Comme pour chaque fréquence les cas sont différents les uns des autres, il faudrait définir autant de jeux de probabilités que de fréquences. Le travail serait alors considérable même en envisageant des stratégies d'interpolation.

Dans son approche Mathieu Galtier a élaboré une méthode simple qui permet de ne stocker aucune donnée en pré-calcul. L'idée consiste à définir les contributions de chaque raie selon deux paramètres : la contribution de son intensité et celle de son profil de raie. À une fréquence ν uniquement les transitions dans l'intervalle $[\nu - \alpha \text{ cm}^{-1}; \nu + \alpha \text{ cm}^{-1}]$ peuvent être échantillonnées. Au-delà la contribution des raies est nulle du fait de la troncature. L'intervalle $2\alpha \text{ cm}^{-1}$ est alors décomposé en sous-intervalles, notés u . La largeur fréquentielle de ces sous-intervalles est choisie de telle sorte que la contribution de chacune des raies de cet intervalle à la fréquence ν ne dépende que de leur intensité. Autrement dit, dans un même intervalle u , il n'est pas utile de connaître exactement le centre de la raie car quelle que soit la fréquence de ce centre, l'impact de la raie à la fréquence ν sera presque le même. Donc, la proposition se résume ainsi : pour chaque fréquence, la probabilité

de choisir une transition P_i sera la probabilité de choisir un sous-intervalle u , P_u , multipliée par la probabilité, dans u , de choisir une transition selon son intensité, $P_{i,u}$. Formellement :

$$P_i = P_u \times P_{i,u}. \quad (2.127)$$

La probabilité d'échantillonner une intensité dans un intervalle u ne pose aucune difficulté :

$$P_{i,u} = \frac{S_i}{\sum_{j=1}^{N_t(u)} S_j}, \quad (2.128)$$

où $N_t(u)$ est le nombre de raies dont le centre est situé dans l'intervalle u . La probabilité de choisir une raie i dans u est la rapport de l'intensité de la transition i sur toutes les intensités dans cet intervalle. Une façon rapide d'estimer S_i est d'utiliser l'intensité de référence de HITRAN, c'est-à-dire à la température $T = 296K$. Donc, une fois que l'intervalle u est connu, calculer les probabilités de chaque raie et en choisir une aléatoirement est très rapide.

Il reste à définir la probabilité de choisir un intervalle u . Comment rendre compte de l'éloignement de chaque raie ? Là encore Mathieu Galtier fait une hypothèse simple. Nous considérons que le profil de toutes les raies est Lorentzien et de même largeur à mi-hauteur γ . De plus, nous supposons que l'intensité des raies n'intervient pas à ce stade. L'intensité servira uniquement, comme nous venons de le voir, à choisir une raie dans un sous-intervalle. Ainsi, seul le profil de Lorentz caractérise l'éloignement des raies. Donc, un intervalle u peut être échantillonné selon une fonction lorentzienne, ou plutôt selon l'intégration de la lorentzienne sur l'intervalle. L'intégrale de la lorentzienne étant analytique, nous pouvons calculer les probabilités correspondantes de façon exacte.

Nous sommes à une fréquence ν et chaque intervalle u est défini par deux fréquences limites, ν_1 et ν_2 . Selon les hypothèses que nous venons de faire, la probabilité de l'intervalle u est l'intégrale sur $[\nu_1; \nu_2]$ de la lorentzienne de largeur γ centrée sur ν , divisée par l'intégrale de cette lorentzienne sur tous les sous-intervalles, donc sur toute la plage fréquentielle avant troncature, soit $[\nu - \alpha \text{ cm}^{-1}; \nu + \alpha \text{ cm}^{-1}]$. Ce rapport donne :

$$P_u = \frac{\text{atan}\left(\frac{\nu_2 - \nu}{\gamma}\right) - \text{atan}\left(\frac{\nu_1 - \nu}{\gamma}\right)}{\text{atan}\left(\frac{+\alpha}{\gamma}\right) - \text{atan}\left(\frac{-\alpha}{\gamma}\right)}. \quad (2.129)$$

Ces choix conduisent à une procédure d'échantillonnage des transitions qui sépare profil et intensité et qui est très rapide. Un de ses inconvénients est par contre que nous pouvons échantillonner un intervalle où aucun centre de raie n'est présent. Ainsi, une transition lointaine qui apporte une grande contribution sera sous estimée. Inversement, nous aurons tendance à échantillonner des intervalles proches de la fréquence considérée et donc de choisir possiblement beaucoup de transitions proches dont la faible intensité fera qu'elles n'auront que peu d'influence sur la valeur du coefficient d'absorption.

Bien sûr, une première correction de l'échantillonnage des sous-intervalles u pourrait consister à tenir compte du nombre et des intensités des raies contenues dans chaque sous-intervalle. Nous partirions de la probabilité P_u proposée par Mathieu Galtier et nous la pondérerions par la somme des intensités de raie dans l'intervalle, soit $P_u \sum_{i=1}^{N_t(u)} S_i$. La probabilité modifiée serait alors :

$$\tilde{P}_u = \frac{P_u \sum_{i=1}^{N_t(u)} S_i}{\sum_{u'=1}^{N_s} P_{u'} \sum_{i=1}^{N_t(u')} S_i}, \quad (2.130)$$

où N_s est le nombre de sous-intervalles. Nous utiliserons cette probabilité au chapitre suivant pour illustrer l'importance de cette information supplémentaire sur les valeurs d'intensité, mais en pratique

elle n'est pas directement exploitable car elle demande de visiter toutes les raies avant de pouvoir choisir le sous-intervalle, et le résultat de cette visite en termes de pondération ne peut pas être facilement précalculé et archivé car il est différent pour chaque fréquence.

Reste que, même avec ses faiblesses et sans cette dernière piste d'amélioration, la proposition de Mathieu Galtier a permis la mise en œuvre concrète de sa proposition de calcul raie-par-raie par échantillonnage des transitions. Il a pu tester des mises en œuvre à la fois pour l'atmosphère terrestre et pour des configurations de combustion, donc à plus haute température, avec des bases de données spectroscopiques contenant près d'une centaine de fois plus de raies. Comme il a aussi intégré une solution pour la gestion des collisions nulles négatives ainsi qu'une approche de réduction de variance permettant d'exploiter l'information récoltée à chaque collision nulle, le résultat était très convaincant et nous pouvons donc dire que cette première stratégie d'échantillonnage a joué un rôle essentiel dans la dynamique scientifique dans laquelle nous nous sommes inscrits.

Chapitre 3

Une proposition d'échantillonnage par importance d'un grand nombre de transitions

Sommaire

3.1 Introduction	87
3.2 Principe de la méthode et partitionnement de l'espace	90
3.2.1 Principe de la méthode	90
3.2.2 Partitionnement de la dimension spatiale pour le suivi de chemin en milieux nuageux	91
3.3 Conditions thermodynamiques homogènes	93
3.3.1 Construction de l'arbre	95
3.3.2 Interrogation de l'arbre	101
3.3.3 Résumé de la proposition	103
3.3.4 Résultats en configuration homogène	104
3.4 Conditions thermodynamiques hétérogènes	110
3.4.1 Discussion sur les dépendances thermodynamiques des raies spectrales et leurs majorants	111
3.4.2 Résultats en configuration hétérogène	113
3.5 Résumé du chapitre	114

3.1 Introduction

Pour amorcer ce chapitre, rappelons notre proposition du Chap. 2 pour estimer statistiquement des grandeurs radiatives. Dans un milieu atmosphérique, l'équation de transfert radiatif (ETR) s'exprime comme une équation différentielle (prise en stationnaire ici) portant sur la luminance monochromatique qui est définie en un temps, une position et une direction. Dans un milieu purement absorbant, celle-ci s'écrit comme :

$$\mathbf{u} \cdot \vec{\text{grad}}_X L_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) = -k_{a,\nu}(\mathbf{x}, t) L_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) + k_{a,\nu}(\mathbf{x}, t) L_\nu^{eq}(T). \quad (3.1)$$

Le coefficient d'absorption des gaz est décrit par une somme de contributions d'une grande quantité de raies spectrales $k_{a,\nu} = \sum_i^{N_t} h_{a,\nu,i}$. Pour résoudre l'ETR par approche déterministe, le champ d'absorption doit être connu en un nombre important de positions et de fréquences, ce qui entraîne un temps de calcul important.

Dans le chapitre précédent (voir Sec. 2.5.4), nous employions, dans une approche Monte Carlo, la stratégie des évènements fictifs pour remplacer l'atténuation hétérogène par une atténuation homogène qui est donnée par un majorant du champ d'absorption $\hat{k}_{a,\nu}$. Nous reformulons alors l'ETR :

$$\mathbf{u} \cdot \vec{\text{grad}}_X L_\nu = -\hat{k}_{a,\nu} L_\nu + \hat{k}_{a,\nu} L_\nu^*. \quad (3.2)$$

Cette reformulation implique une réécriture du terme source sous forme d'espérance, qui s'écrit comme :

$$L_\nu^* = \sum_i P_i (P_{a,\nu,i} L_\nu^{eq}(T) + (1 - P_{a,\nu,i}) L_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t)). \quad (3.3)$$

Sous forme intégrale, l'ETR avec échantillonnage des transitions en milieu hétérogène purement absorbant s'exprime comme :

$$L_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) = \int_0^{+\infty} p_{\hat{\mathcal{L}}}(\hat{l}; \nu, t) d\hat{l} \left[\begin{array}{l} \mathcal{H}(\hat{l} > l^{\partial\Omega}(\mathbf{x}, -\mathbf{u})) L_\nu^{\partial\Omega}(\mathbf{y}(\mathbf{x}, -\mathbf{u}), \mathbf{u}, t) \\ + \mathcal{H}(\hat{l} < l^{\partial\Omega}(\mathbf{x}, -\mathbf{u})) \sum_i P_i \left[\begin{array}{l} P_{a,\nu,i} L_\nu^{eq}(\mathbf{x} - \hat{l}\mathbf{u}) \\ + P_{n,\nu,i} L_\nu(\mathbf{x} - \hat{l}\mathbf{u}, \mathbf{u}, t) \end{array} \right] \end{array} \right]. \quad (3.4)$$

La reformulation du terme source en espérance nous permet de l'estimer par Monte Carlo. Ici, $P_{a,\nu,i} = h_{a,\nu,i}/(\hat{k}_{a,\nu} P_i)$ est la probabilité d'être absorbé qui dépend du majorant et de $P_i = \hat{h}_{a,\nu,i}/\hat{k}_{a,\nu}$ la probabilité de choisir la raie spectrale i , et finalement $(1 - P_{a,\nu,i})$ la probabilité d'avoir une transition nulle. L'échantillonnage des transitions par la méthode de Monte Carlo permet de ne plus précalculer le coefficient d'absorption lors de l'estimation de grandeurs radiatives. Dans l'Eq. 3.4, à aucun moment celui-ci n'est présent. Voici ce que nous permet le couplage du transfert radiatif avec la spectroscopie. Pratiquement, après avoir échantillonné une fréquence, il suffit de se propager dans le milieu en ayant au préalable une information sur le majorant spatial du coefficient d'absorption. Cette propagation nous emmène en un point de l'espace où nous testons si une absorption a lieu en échantillonnant une transition. Si l'évènement est une vraie absorption, selon $P_{a,\nu,i}$, le chemin s'arrête, sinon c'est une transition nulle et il suffit de continuer la propagation : l'évènement fictif s'apparente à une diffusion vers l'avant.

Néanmoins, cette méthode est praticable uniquement si nous connaissons un majorant du coefficient d'absorption $\hat{k}_{a,\nu}$ et un jeu de probabilité permettant de choisir la transition $i : P_i$. Cependant, fournir des modèles pour ces deux grandeurs n'a rien de trivial. Il est toujours possible de définir un majorant du coefficient d'absorption car les variations du spectre sur les fréquences et les positions sont bien connues. Par exemple, un majorant simple est le maximum du coefficient d'absorption. Mais si celui-ci est mal choisi le nombre de transitions nulles deviendra important. En effet, la probabilité d'être absorbé dépend de l'inverse du majorant. Augmenter celui-ci revient à diminuer la probabilité d'absorption et donc d'avoir plus de collisions nulles. Plus de collisions nulles signifie un temps de calcul plus conséquent et si celui-ci devient trop important la méthode peut devenir impraticable. Lorsque nous connaissons les variabilités extrêmes que peut prendre le coefficient d'absorption en fonction de la fréquence (voir Chap. 2), nous comprenons tout l'enjeu d'obtenir un majorant qui suit les variations de $k_{a,\nu}$.

Le jeu de probabilité P_i est tout aussi difficile à fournir. Considérons une configuration atmosphérique homogène, c'est-à-dire avec une pression, une température et les concentrations moléculaires fixées. Déjà, dans ce cas simplifié, choisir une transition moléculaire pour une fréquence ν reste une question complexe. D'un point de vue physique, deux considérations sont à prendre en compte : la largeur des raies et leurs intensités. Ces deux aspects ne dessinent aucune réponse évidente : des raies très intenses peuvent ne pas compter du tout du fait de leur éloignement et des raies de faible intensité peuvent avoir une importance capitale du fait de la proximité de leur centre de

raie à la fréquence ν . Pour répondre à cette question, la thèse de [Galtier et al., 2013] présente une méthode pour échantillonner les transitions. Cette proposition, pleinement opérationnelle, présente néanmoins plusieurs limites (voir Chap. 2) dont notamment des évènements où P_a est supérieur à un. Pour pallier cet écueil, Mathieu Galtier propose d'augmenter significativement le majorant spatial du coefficient d'extinction avec pour conséquence un nombre de transitions nulles en nette hausse impliquant une augmentation importante des temps de calculs. Plusieurs pistes ont alors été explorées pour améliorer l'efficacité de cette proposition, soit en travaillant les probabilités soit en stockant d'importantes quantités de données. Quoi qu'il en soit, les variations du spectre en fonction de la dimension fréquentielle demeure la source de nombreuses difficultés. En effet, la méthode de Mathieu Galtier est une méthode adaptative à la fréquence ; à chaque fréquence les probabilités changent et trouver un jeu de probabilité en fonction de ces variations reste une question ouverte. Enfin, cette méthode ne permet pas d'obtenir rapidement un majorant, celui-ci étant reconstruit à partir du coefficient d'absorption. L'enjeu du présent chapitre est de s'attaquer à ces différentes limitations avec l'objectif d'échantillonner efficacement les raies spectrales qui comptent et ce indépendamment de la fréquence.

La communauté de l'informatique graphique est depuis longtemps confrontée à ce même questionnement, à savoir le traitement d'une grande quantité de données multidimensionnelles et leur échantillonnage efficace. Le travail décrit dans ce chapitre se situe à l'interface de nos deux communautés : celle des physiciens apportant une culture des raies spectrales et celle des informaticiens spécialistes de la structuration et du traitement des données. Dans l'esprit, ce travail est très similaire à celui entrepris dans la thèse de Najda Villefranque sur la structuration et l'échantillonnage de champs de majorants **spatiaux** pour accélérer la résolution du transfert radiatif par Monte Carlo dans des champs nuageux 3D [Villefranque et al., 2019]. Il s'agissait alors de relier le transfert radiatif atmosphérique et les structures accélératrices de lanceurs de rayons travaillés en synthèse d'images. Dans ces travaux, la dimension spatiale est partitionnée par une grille hiérarchique pour obtenir un champ de majorants adapté aux hétérogénéités du milieu, rendant ainsi possible l'échantillonnage de chemins dans un milieu caractérisé par des variations spatiales du champ d'extinction à la fois très rapides et de grandes amplitudes.

Nous sommes ici confrontés au même besoin de devoir échantillonner efficacement des données complexes, mais cette fois dans le domaine **spectral** et non spatial. Et nous posons que là aussi cette question se positionne à l'interface partagée par la physique et l'informatique. Nous allons donc suivre une démarche similaire à celle de Najda Villefranque dans laquelle l'échantillonnage des transitions et les structures de partitionnement seront retravaillés dans leur rapport mutuel. Nous montrerons alors que la proposition en résultant sera en mesure de :

1. fournir un majorant du champ d'absorption $\hat{k}_{a,\nu}$ qui suit les variations de $k_{a,\nu}$ pour toutes les fréquences considérées pour des paramètres thermodynamiques fixés
2. fournir un jeu de probabilité P_i qui respecte les critères suivants :
 - (a) toutes les transitions ont une probabilité non nulle d'être échantillonnées.
 - (b) la somme des probabilités est égale à un : $\sum_j^{N_t} P_i = 1$.
 - (c) du fait de l'utilisation contextuelle de l'échantillonnage dans le transfert radiatif, la formulation Eq. 3.3 impose que la grandeur $h_{a,\nu,i}/(\hat{k}_{a,\nu}P_i)$ soit vue comme une probabilité d'occurrence d'un évènement d'absorption. De ce fait, le dernier critère à respecter est :

$$\hat{k}_{a,\nu}P_i \geq h_{a,\nu,i}(\mathbf{x}, t). \quad (3.5)$$

Trois blocs distincts segmentent ce chapitre. Dans le premier, nous rappellerons le principe de partitionnement des données et l'illustrons avec les travaux de Najda Villefranque sur les nuages. À cette occasion nous soulignerons le rapport entre la physique et l'informatique et les questions propres en résultant. Dans une deuxième section, nous élaborerons une proposition d'échantillonnage des raies spectrales sur le domaine fréquentiel dans le cas où les conditions thermodynamiques sont

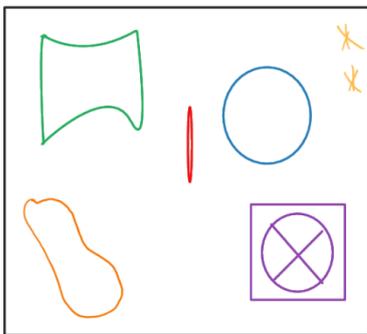
spatialement homogènes. Pour cela, nous proposerons une nouvelle méthode de partitionnement des raies. Nous montrerons mathématiquement que les critères sus-cités sont respectés. Dans la troisième partie, nous traiterons le cas d'une atmosphère hétérogène. Ici, nous élaborerons une stratégie pour prendre en compte non seulement les variabilités fréquentielles mais aussi les variations de température, de pression et de concentration. Nous comparerons alors notre proposition à celle de Mathieu Galtier avant de conclure sur une brève analyse des temps de calculs et de la consommation mémoire de notre méthode.

3.2 Principe de la méthode et partitionnement de l'espace

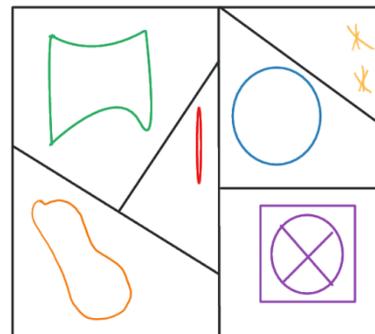
3.2.1 Principe de la méthode

De manière générale, la méthode que nous allons employer consiste à partitionner un espace à échantillonner en différentes zones nommées nœuds. Une fois ces nœuds définis, ils sont eux-mêmes subdivisés en nœuds plus élémentaires dits nœuds fils. La procédure continue jusqu'à l'obtention d'un grand nombre de nœuds élémentaires contenant une information restreinte et plus facile à traiter que la totalité des données composant l'espace initial. Du point de vue informatique, un nœud est simplement un bloc mémoire contenant un certain nombre de données, par exemple les données à partitionner ou une référence vers les nœuds fils.

À titre d'exemple, considérons la Fig. 3.1a contenant un nombre quelconque d'éléments. Il est possible de partitionner cet espace de sorte à n'avoir qu'un certain nombre de motifs dans chaque sous-espace (voir Fig. 3.1b). Ainsi, ce partitionnement de l'espace permet de distinguer des zones selon un critère arbitraire (ici, un seul type de motif par zone), en vue de faciliter le traitement des données contenues dans chaque zone (par exemple compter le nombre d'éléments pour chaque type de motif).



(a) Représentation d'un espace quelconque comprenant différents éléments.



(b) Partitionnement de l'espace en fonction des éléments le composant.

FIGURE 3.1 – Représentation du partitionnement d'un espace quelconque (figure de gauche) en un espace partitionné (figure de droite).

Ce type de structure est généralement construit récursivement afin de hiérarchiser l'espace à partitionner. Nous obtenons alors un arbre, appelé aussi structure hiérarchique, où chaque nœud englobe un ensemble d'éléments Fig. 3.2. Dans la suite du texte nous employons le terme *arbre* pour arborescence. Le niveau zéro, comprenant l'espace initial, est nommé *racine* et ne compte qu'un seul nœud qui englobe l'ensemble des éléments à partitionner. Les nœuds terminaux sont quant à eux appelés *feuilles*, par analogie, et ne contiennent qu'un seul élément. Les nœuds intermédiaires englobent quant à eux un sous-ensemble des éléments à structurer. Nous obtenons ainsi un arbre, c'est-à-dire une structure sur plusieurs niveaux, qui partitionne l'espace initial. L'idée sera ensuite de parcourir cet arbre depuis la racine jusqu'aux feuilles, en interrogeant les données contenues dans les nœuds pour choisir successivement les branches adéquates, et ainsi réduire les temps de calcul en limitant le nombre total d'éléments à traiter.

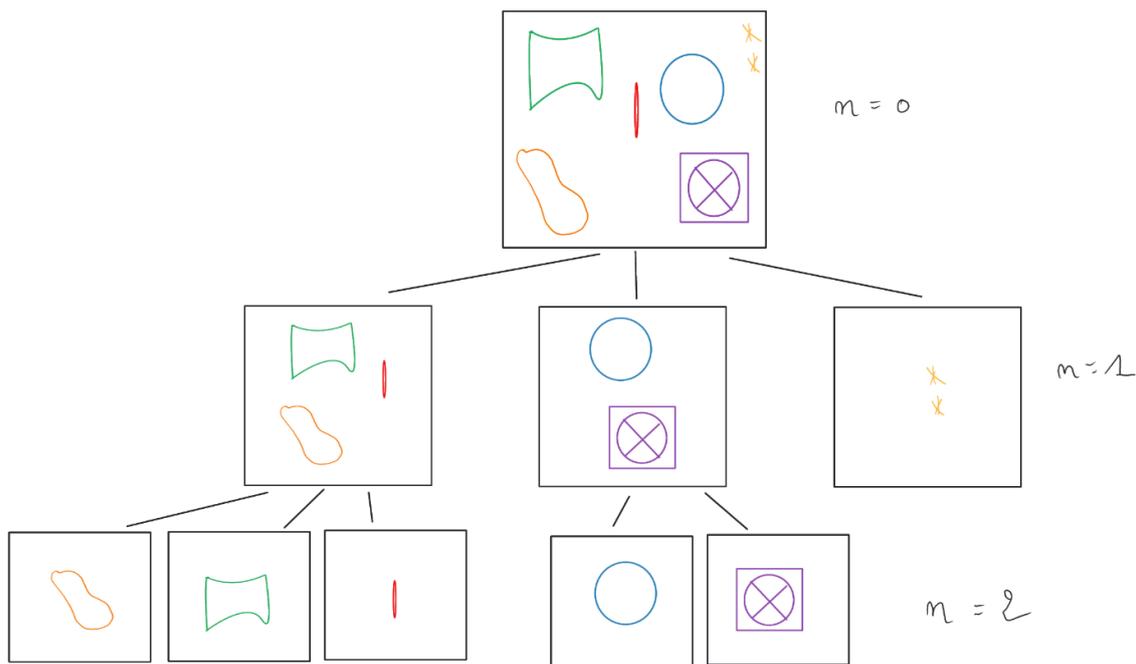


FIGURE 3.2 – Exemple d'arbre utilisé pour partitionner un ensemble d'éléments. Au niveau $n = 0$, tout l'espace est représenté dans le nœud *racine*. Au niveau $n = 1$ cet espace est alors divisé en sous-domaines, une opération répétée jusqu'à ne contenir qu'un élément par nœud. Ces nœuds élémentaires, au dernier niveau de chaque ramification, sont appelés *feuilles*.

3.2.2 Partitionnement de la dimension spatiale pour le suivi de chemin en milieux nuageux

À titre d'illustration d'une mise en œuvre avancée de ce principe, nous présentons le partitionnement de la donnée spatiale pour la résolution du transfert radiatif par méthode de Monte Carlo en présence de nuages. Dans cette configuration, il s'agit d'utiliser un arbre pour accélérer le temps de calcul en jouant sur le nombre d'évènements fictifs. Ainsi, une même scène donnerait la même estimation pour un nombre similaire de réalisations Monte Carlo mais en des temps différents selon les propriétés de l'arbre (ou l'absence d'arbre). Nous entrons plus dans le détail par la suite.

Soit un milieu atmosphérique dont les propriétés sont fortement hétérogènes en raison de la présence de nuages dans le milieu. Supposons, pour la démonstration, que l'atmosphère soit constituée uniquement de nuages (pas de gaz ni d'aérosols). Les nuages sont constitués de gouttes d'eau en suspension. La densité spatiale du nombre de gouttes varie rapidement et amplement dans l'espace : hors des nuages, en zones dites de *ciel clair*, cette densité est nulle ; elle est faible sur les bords des nuages avec des variations à très haute fréquence spatiale ; elle est très élevée au cœur du nuage et les variations sont à plus basse fréquence. Nous voulons estimer la luminance au sommet de l'atmosphère par la méthode des évènements fictifs. La volonté de partitionner l'espace émerge d'un constat simple. Si un majorant unique est utilisé pour tout l'espace, alors au bord des nuages et dans les zones de ciel clair, le rapport $k_{a,\nu}/\hat{k}_{a\nu}$ sera extrêmement petit voire nul. Dans ce cas, le nombre de collisions nulles dans ces régions du domaine sera extrêmement grand, et une grande partie du temps de calcul sera consacré à échantillonner et rejeter des collisions nulles. Inversement, si le milieu est subdivisé en un nombre trop important de zones majorantes, le temps de calcul augmentera, non pas à cause des collisions nulles mais à cause du temps nécessaire à traverser toutes les zones.

Pour pallier cet effet, la proposition a été de partitionner l'espace en définissant des majorants locaux des propriétés optiques dans chaque sous-espace. En pratique, à chaque fois que le photon changera de région au cours de la traversée du domaine ou qu'une collision aura eu lieu, le majorant local sera utilisé pour échantillonner le lieu de la prochaine collision. Ainsi, les régions de ciel clair

transparentes au rayonnement pourront être traversées très rapidement. Cette proposition permet de contrôler le nombre moyen de collisions nulles partout dans le domaine. En contrepartie, elle introduit un arbitraire : sur la base de quel critère partitionner le milieu ?

Contrairement au partitionnement de données géométriques qui est une procédure très bien établie et depuis longtemps travaillée en synthèse d'images [Clark, 1976, Kay and Kajiya, 1986, Glassner, 1989, Wald et al., 2014], ici nous n'avons pas de critère purement géométrique pour optimiser le partitionnement. Néanmoins, dans un cas comme dans l'autre, notre partitionnement doit trouver le meilleur compromis entre le coût de traversée de l'arbre, et le coût de traitement des feuilles. Dans le cas de notre atmosphère, si le milieu est partitionné trop finement (avec de très petits sous-espaces), nous obtenons un champ de majorants extrêmement bien adapté et avec très peu de collisions nulles, mais nous devons alors souvent interroger les données partitionnées pour récupérer le majorant local et échantillonner le lieu de la prochaine collision ; le coût de traversée est important. À l'autre extrême, nous retrouvons le cas du majorant unique et le surcoût associé au grand nombre de collisions nulles rejetées ; le coût de traitement des feuilles est alors important. Trouver un compromis entre ces deux extrêmes ne peut se faire sans la connaissance de la physique du transfert radiatif et des algorithmes qui seront mis en œuvre pour échantillonner les chemins radiatifs.

Un résultat direct du contact étroit entre les communautés physicienne et informaticienne dans ces travaux a été de laisser la physique porter le critère de partitionnement et le traitement des données de l'arbre (en l'occurrence un *octree*) et l'informatique la structuration et le parcours de ces données. En pratique, la procédure de partitionnement est un algorithme de construction par regroupement qui part du niveau le plus détaillé du champ de majorant (à la résolution des données brutes), et soumet des groupes de nœuds contigus à une fonction test écrite par le physicien, afin de déterminer si les nœuds candidats peuvent être fusionnés. La procédure elle-même ne présuppose en rien de la nature des données à partitionner ni de l'usage qui en sera fait par la suite. Ainsi, le partitionnement pourra être adapté en fonction de la procédure d'échantillonnage des données qui sera mis en œuvre, c'est-à-dire de l'algorithme de suivi de photons conçu par le physicien.

Dans les travaux de Najda Villefranque et al. [Villefranque et al., 2019], le critère de fusion des nœuds a été conçu selon deux pré-requis : que les nœuds contenant peu de gouttes d'eau soient fusionnés même s'ils sont très hétérogènes car comme le nombre moyen de collisions reste petit, le nombre de collisions nulles sera petit aussi et que les nœuds voisins qui ont des densités en gouttes d'eau similaires soient fusionnés même s'ils ont une densité importante en gouttes, car si la région est suffisamment homogène, il y a peu de surcoût à utiliser un majorant unique. Finalement, le critère retenu est que la partie hétérogène du champ d'extinction de la région fusionnée soit optiquement plus fine qu'une valeur seuil, c'est-à-dire que $(k_{\max} - k_{\min}) \times h < \tau_{\text{seuil}}$ où h est la hauteur de la région résultante de la potentielle fusion. Les nœuds qui ne peuvent pas ou plus être fusionnés avec leurs voisins définissent les feuilles de l'arbre. La Fig. 3.3 présente une coupe verticale dans une grille 3D de majorants (les feuilles de l'octree) obtenue à partir de la procédure décrite ci-dessus et d'un critère en épaisseur optique de 1.

La construction d'une structure hiérarchique pour partitionner le domaine spatial permet donc de traiter les fortes hétérogénéités en définissant des majorants adaptés à la scène d'origine selon un critère basé sur la physique du transfert radiatif. Cette méthode permet d'accélérer considérablement le calcul en diminuant le nombre de collisions nulles par rapport à l'utilisation d'un majorant global. De façon plus significative encore, c'est cette méthode qui permet une insensibilité du temps de calcul à la complexité du nuage. Que la description d'origine du champ nuageux soit très grossière ou très détaillée, la structure hiérarchique partitionne l'espace et fournit des majorants à une résolution adaptée à la physique du rayonnement (grossière dans les zones transparentes ou homogènes, détaillée dans les zones épaisses et hétérogènes) de sorte que le temps de traversée reste le même. Seule la construction de la grille pourra être plus longue et prendre plus de place en mémoire si la donnée initiale est plus importante ; mais cette construction est effectuée une fois pour toute en pré-calcul

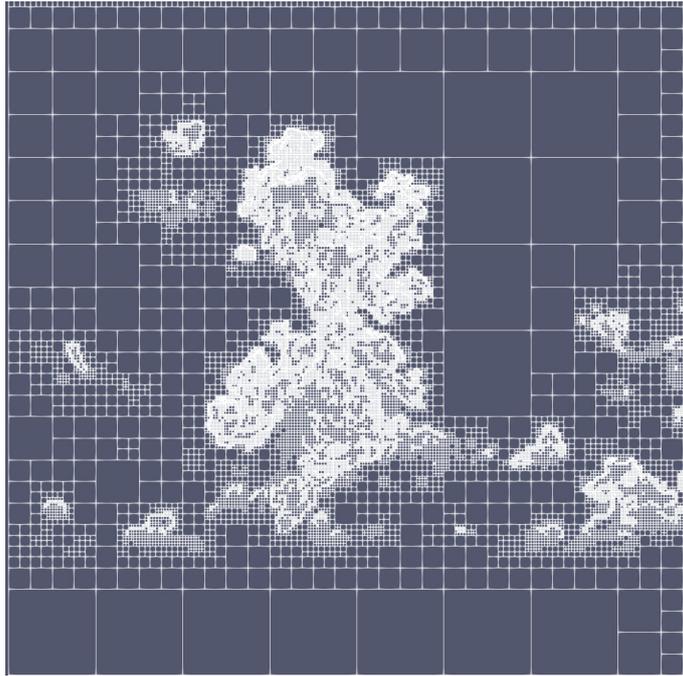


FIGURE 3.3 – Feuilles d'un octree partitionnant les données nuageuses en zones majorantes (résolution de 5m).

et n'influe pas le temps de calcul Monte Carlo.

Toutefois, les propriétés optiques des composants atmosphériques (nuages inclus) varient en fonction de la fréquence. Avec ce critère en épaisseur optique, il faudrait ainsi construire autant de grilles que de fréquences ! Dans les algorithmes employés par [Villefranque et al., 2019], l'absorption par les gaz est traitée par une méthode en *K-distributions* où l'intégration sur le domaine fréquentiel est traitée par une méthode de quadrature, ce qui résume la dimension spectrale à une centaine de points. Il est donc encore possible de construire une grille pour chacun de ces quelques points. Cependant dans notre approche en raie-par-raie le domaine fréquentiel n'est pas discrétisé mais infini. Cette méthode ne serait donc pas directement utilisable dans notre approche Monte Carlo. Nous en reparlerons à la section sur le traitement des hétérogénéités spatiales (Sec. 3.4).

Ici, nous avons vu un exemple de mise en œuvre de la méthode énoncée précédemment, dans le cadre d'un partitionnement du domaine spatial. Celui-ci est effectué pour adapter un majorant aux variations spatiales dans le but de minimiser le temps de calcul. Dans les sections suivantes, nous discuterons de l'application de la même méthode pour notre problématique d'accélération de l'échantillonnage des transitions. Il s'agira également de partitionner un espace (le domaine fréquentiel) sur lequel sont définies des données complexes (les paramètres des raies d'absorption), pour accélérer un aspect particulier de l'algorithme de Monte Carlo (l'échantillonnage d'une transition moléculaire). Dans notre méthode se posera aussi la problématique d'adapter un majorant du spectre qui suit les variations spatiales.

3.3 Conditions thermodynamiques homogènes

Dans cette section, nous présentons une nouvelle méthode d'échantillonnage par importance des raies spectrales sous l'hypothèse d'un milieu homogène thermodynamiquement. Les hétérogénéités spatiales sont pour l'instant ignorées et seront rajoutées dans la section suivante, leur prise en compte se traduisant par des ajustements de la proposition décrite ici. Nous cherchons à évaluer le coefficient d'absorption majorant et à fournir un jeu de probabilité P_i à toutes les fréquences pour échantillonner le plus efficacement possible une raie spectrale. Nous proposons une nouvelle méthode d'échantillonnage des transitions, issue des méthodes d'échantillonnage par importance

travaillée en informatique graphique, qui s'appuie sur un partitionnement hiérarchique de l'espace. Ce qu'il faut entendre par espace n'est pas l'espace des positions. Dans notre cas, il pourrait s'agir de l'espace des intensités, des largeurs de raies ou des centres de raies. À titre d'illustration, considérons l'exemple simple où nous aurions connaissance du coefficient d'absorption à chaque fréquence. Soit une fréquence ν à laquelle nous souhaitons choisir une transition. La figure Fig. 3.4 représente les variations du spectre sur un domaine fréquentiel quelconque.

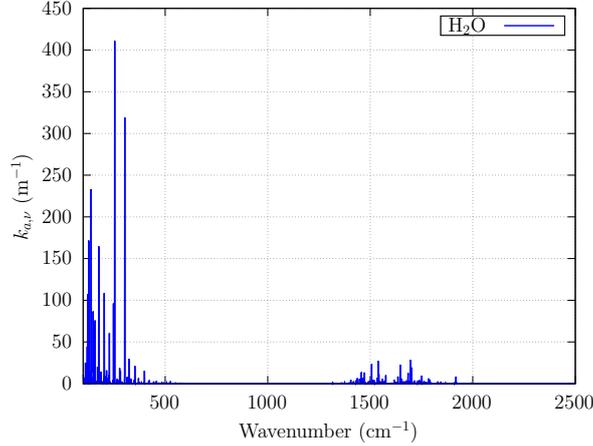


FIGURE 3.4 – Exemple de spectre à partitionner.

Au niveau initial $n = 0$, le spectre est défini par k_{ν}^0 . L'idée du partitionnement est de séparer ce domaine en deux sous-parties. Au niveau $n = 1$ (Fig. 3.5), chaque nœud fils contient un sous-ensemble du spectre initial : le spectre du premier fils est $k_{\nu,1}^1$ et celui du second $k_{\nu,2}^1$.

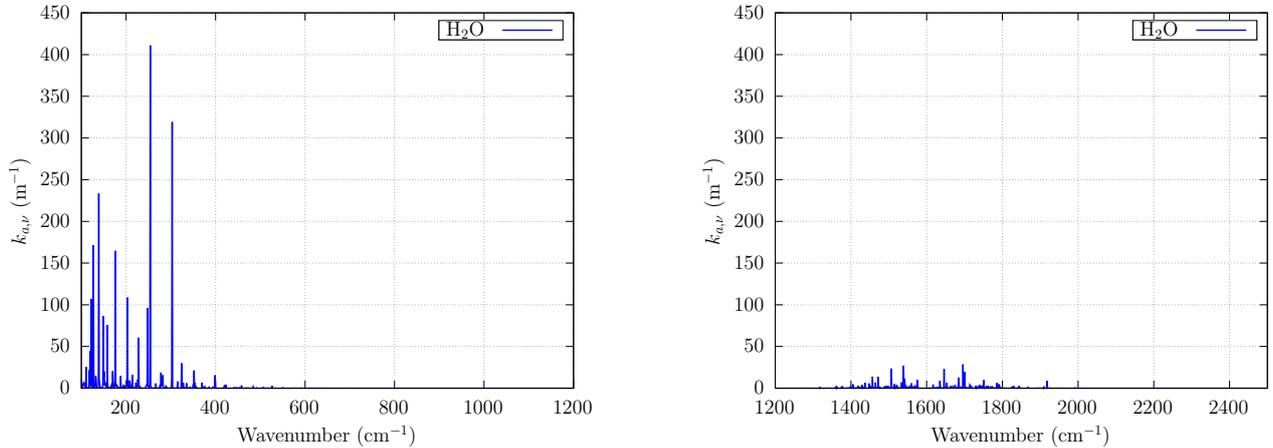


FIGURE 3.5 – Partitionnement de l'espace en fonction des éléments le composant.

Là où avec une méthode qui nécessite de choisir une transition parmi l'ensemble des transitions du nœud racine (Fig. 3.4), ici nous choisissons d'abord un nœud fils et ensuite une transition parmi celles contenues dans le nœud fils retenu. Le fait de choisir une transition en ayant au préalable choisi un nœud fils nous permet d'écartier une partie importante des transitions à échantillonner. In fine, la probabilité de choisir une transition est la probabilité conditionnelle de choisir une transition sachant que nous avons choisi un nœud fils. La probabilité de choix du nœud fils i est donnée en ayant connaissance des spectres d'absorption à chaque niveau Eq. 3.6.

$$P_{\nu,i}^1 = \frac{k_{\nu,i}^1}{k_{\nu}^0}. \quad (3.6)$$

Ainsi, la probabilité de choisir la transition i est :

$$P_i = P_{\nu,i}^1 \times \frac{h_{\nu,i}}{k_{\nu,i}^1} \quad (3.7)$$

$$= \frac{h_{\nu,i}}{k_{\nu}^0}, \quad (3.8)$$

expression qui revient par définition à la probabilité d'échantillonner exactement la transition i .

Ici, nous avons construit un arbre sur deux niveaux, mais rien ne nous interdit d'en augmenter la profondeur et ainsi d'écarter rapidement un plus grand nombre de zones du domaine initial. Cette méthode de sélection des transitions est une méthode dite *d'échantillonnage par importance* : les nœuds, et in fine les transitions qui comptent le plus sont choisis le plus souvent. Nous soulignerons que l'arbre utilisé pour construire cet échantillonnage nous permettra aussi, voire surtout, d'accélérer le choix d'une transition. Dans cet exemple, nous sommes restés volontairement à un très haut niveau d'abstraction : l'espace de partitionnement n'a pas encore été défini. De plus, dans le cas général, il nous sera impossible de construire le $k_{a,\nu}$ pour toutes les fréquences. Dans les prochaines sous-sections, nous décrivons comment, en pratique, nous construisons et utilisons un tel arbre.

Notre méthode s'appuie principalement sur deux travaux de recherche. Celui de Najda Villefranque sur le partitionnement des données nuageuses dans des structures accélératrices ; nous aurons également dans notre méthode un majorant du spectre qu'il s'agira d'adapter mais, dans notre cas, en fonction des variations fréquentielles et non spatiales. Le second, issu de l'informatique graphique, se propose de synthétiser l'image d'une scène virtuelle éclairée par un grand nombre de sources lumineuses. La contribution énergétique de chaque source à un point donné de l'espace dépend non seulement de la distance audit point mais aussi de son intensité. Pour tenir compte des sources qui contribuent le plus en une position, ces dernières sont partitionnées dans un arbre pour accélérer leur échantillonnage par importance [Paquette et al., 1998, Walter et al., 2005, Yuksel, 2019]. Nous retrouvons ici la même problématique que la nôtre : à une fréquence donnée, les raies spectrales contribueront, en fonction de leur distance à ladite fréquence, de leur largeur, de leur intensité et pour retenir les transitions qui comptent, nous construisons un arbre qui partitionne les raies en vue de leur échantillonnage par importance.

3.3.1 Construction de l'arbre

Dans cette section est décrite la construction de l'arbre utilisé pour partitionner l'espace de définition des raies spectrales. Les critères de construction et de descente de l'arbre seront discutés dans leurs attendants informatiques et physiques.

Tout d'abord, nous devons statuer sur l'espace à partitionner. Nous rappelons que nous sommes en milieu homogène. Une raie spectrale étant caractérisée par la densité moléculaire, son intensité et son profil de raie, nous pouvons faire abstraction de la densité : toutes les raies porteront la même. Reste alors trois éléments : l'intensité des raies, leur centre et leur élargissement. Au lieu de partitionner l'espace représenté par ces trois paramètres, nous avons choisi comme seul critère l'éloignement des raies par rapport aux autres, un critère donné par le centre de raie. En définitive, cela revient à partitionner les raies sur le **domaine fréquentiel** connaissant leur centre de raie. À noter qu'il ne s'agit ici que d'une proposition qui n'a rien d'absolu.

Nous noterons qu'à partir de maintenant, nous nous intéresserons à la construction du seul majorant du coefficient d'absorption qui, pour limiter au maximum les événements de transitions nulles, se doit d'être le plus proche possible de $k_{a,\nu}$ et suivre ses variations sur le domaine fréquentiel. La construction du majorant nous laisse plus de latitude que l'évaluation exacte du spectre de raies. Au lieu de calculer le coefficient d'absorption pour une infinité de fréquences, le nombre de points utilisés pour construire un majorant est laissé à notre seule appréciation. Par exemple, en toute hypothèse, il reste possible d'avoir un majorant unique sur tout le spectre, au prix cependant d'un

coût de calcul prohibitif. L'objectif est donc ici de trouver un compromis entre le nombre de points qui permet d'avoir un majorant qui suit au mieux les variations du spectre, et le coût mémoire nécessaire au stockage de ces points. Nous utiliserons pour ce faire des méthodes de discrétisations de spectre de raies de la communauté du transfert radiatif.

Comment échantillonner efficacement les raies spectrales sachant la fréquence ν ? Pour cela nous construirons notre arbre en trois étapes. La première consiste à partitionner les raies récursivement (stratégie *top-down*). Nous obtiendrons alors une hiérarchie partant de la racine, avec des feuilles contenant une donnée élémentaire dans chacune d'elle. Nous annonçons dès maintenant que chaque feuille contiendra une seule raie spectrale définie à ce stade par un centre de raie et ses limites fréquentielles portées par la troncature de raies. La seconde étape consiste à construire la donnée majorante des raies spectrales contenues dans chaque feuille. Dans la troisième et dernière étape, nous partirons des feuilles et remonterons l'arbre jusqu'à sa racine en fusionnant récursivement le majorant des nœuds fils dans leur nœud père (stratégie *bottom-up*). À l'issue de cette dernière étape, chaque nœud stockera un maillage majorant du spectre correspondant aux sous-ensembles de raies spectrales qu'il englobe.

3.3.1.1 Partitionnement

Imaginons que pour l'instant nous avons uniquement les centres de raies comme données initiales. Sur le domaine fréquentiel, ces centres se répartissent de manière discrète et nous avons N_c points à répartir sur l'intervalle fréquentiel considéré Fig. 3.6. Les limites fréquentielles de notre nœud racine

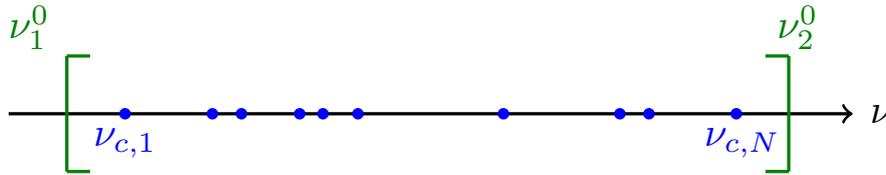


FIGURE 3.6 – Représentation des centres de raies sur le domaine fréquentiel

ne s'arrêtent cependant pas aux fréquences définies par $\nu_{c,1}$ et $\nu_{c,N}$. En effet, pour les nœuds que nous définirons plus loin à partir de cet ensemble initial, il sera utile de définir des limites ν_1^n et ν_2^n avec n le niveau de l'arbre. Ces limites, représentées en vert sur la figure, prennent en compte la troncature des raies spectrales (voir Sec. 2.4.3.1) de telle sorte que $\nu_1^0 = \nu_{c,1} - \alpha$ et $\nu_2^0 = \nu_{c,N} + \alpha$.

Partitionner les raies revient à diviser un nœud père en sous-nœuds fils. Deux questions se posent alors. Comment répartir les raies dans les nœuds fils, et combien de nœuds fils utiliser ? Nous décidons de répartir les raies contenues dans le nœud à partitionner en sous-ensembles de taille identique afin d'obtenir un arbre équilibré limitant ainsi sa profondeur. Enfin, nous construisons un arbre binaire, c'est-à-dire un arbre où chaque nœud père est subdivisé en deux nœuds fils. Un choix encouragé par la littérature en synthèse d'images où la grande majorité des structures hiérarchiques utilisées sont des arbres binaires [Wald and Havran, 2006, Wald et al., 2007] à l'exception des structures qui par construction imposent un autre type de subdivision (*octree* ou *quadtree*) ou celles dont la traversée est accélérée par l'utilisation d'instructions vectorielles [Wald et al., 2008], des instructions vectorielles qui dans notre cas sont parfaitement dispensables. Nous obtenons ainsi un arbre binaire avec, à chaque niveau, le même nombre de centres de raies dans le nœud de droite et dans celui de gauche (voir Fig. 3.7).

Critère sur le nombre de raies dans la feuille Pour le partitionnement des nœuds, nous avons été notamment guidé par le fait que pour chaque raie dans une feuille, il faudra, lors de l'échantillonnage, faire appel à la fonction de Voigt, une évaluation qui est l'étape la plus coûteuse dans le traitement de la feuille. Ainsi, si plus de raies sont présentes dans une feuille, plus la fonction de Voigt sera évaluée et plus la feuille sera coûteuse à traiter. Pour limiter ce coût, nous choisissons

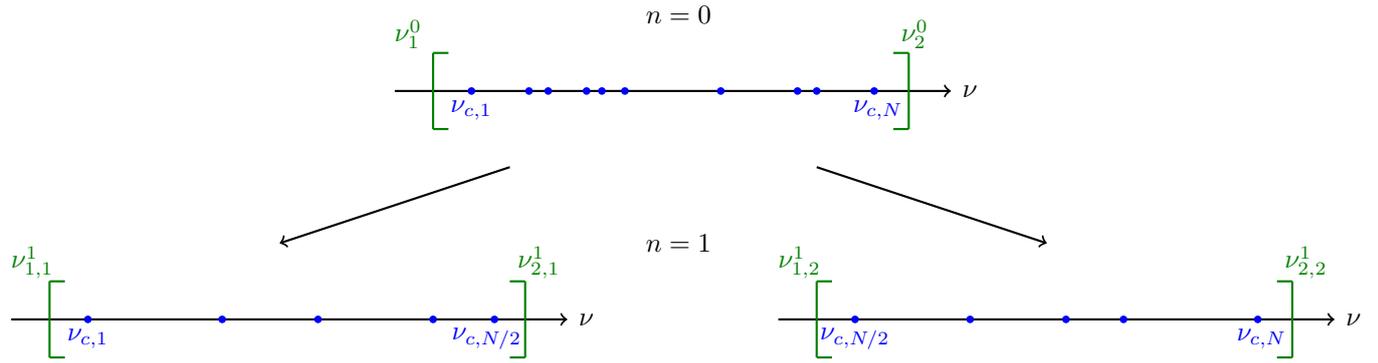


FIGURE 3.7 – Partitionnement de la donnée du niveau racine de l'arbre.

simplement d'avoir une seule raie par feuille. Nous verrons que ce choix a par ailleurs la bonne propriété de faciliter la construction du majorant d'absorption de la feuille.

Avec les critères que nous venons d'énoncer, il est maintenant possible de construire l'arbre sur le domaine fréquentiel. Premièrement, nous partons de la racine où les centres de raies sont répartis sur le domaine fréquentiel $[\nu_1^0 : \nu_2^0]$. Les limites de ce domaine sont donc définies par la limite des profils de raies. Nous construisons, à partir de ce jeu de données, deux nœuds contenant chacun $N^0/2$ raies et dont les limites sont $[\nu_{1,1}^1 : \nu_{2,1}^1]$ et $[\nu_{1,2}^1 : \nu_{2,1}^1]$ respectivement. Ensuite, nous réitérons cette même opération : chaque nœud est subdivisé en deux autres paquets contenant deux fois moins de raies jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'une seule raie dans chaque nœud Fig. 3.8.

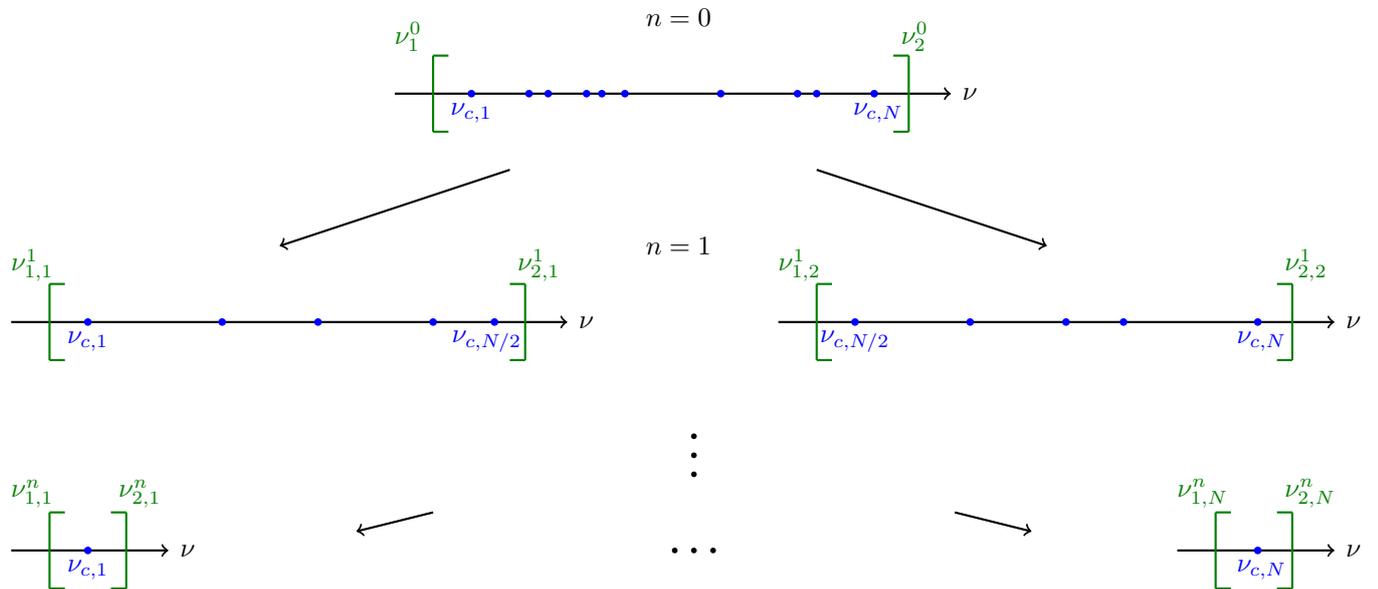


FIGURE 3.8 – Partitionnement du nœud racine de l'arbre.

3.3.1.2 Construction du majorant pour chaque feuille

Nous avons partitionné dans un arbre notre espace sur le domaine spectral. Nous avons donc des centres de raies répartis sur plusieurs nœuds. L'étape qui suit consiste à construire pour chaque nœud feuille une fonction majorante de la raie spectrale qu'elle contient. Cette fonction sera représentée par une fonction linéaire par morceaux dont nous décrivons la construction ci-dessous.

Discrétisation des raies sur le domaine fréquentiel Dans chaque feuille, nous ajoutons une discrétisation fréquentielle de la raie spectrale sur les bornes $[\nu_c - \alpha : \nu_c + \alpha]$. En chaque point de

discrétisation, nous allons calculer la contribution de la raie spectrale : $h_{a,\nu,i} = S_i f_V(\nu, \nu_c(i), \gamma(i))$ et nous la rendrons majorante. Dans une configuration où la pression est très faible les raies seront très piquées. Plus la pression augmente et plus ces raies s'élargissent. Ainsi, prendre une discrétisation constante sur le domaine $[\nu_c - \alpha : \nu_c + \alpha]$ montre vite ses limites. Nous préférons adopter un maillage fréquentiel adaptatif selon les variations de la largeur des raies. La communauté du transfert radiatif a toujours été concernée par la question de la discrétisation du maillage spectral des raies. Il existe une littérature abondante à ce sujet [Fomin, 1995, Kuntz and Höpfner, 1999, Sparks, 1997]. À ce stade, c'est une vision physique qui pilote le choix de la discrétisation. Dans cette littérature, une méthode très utilisée consiste à adapter le maillage par intervalle, intervalle fonction de la largeur de raie. Un choix simple est de discrétiser une raie en prenant des points tous les multiples de la largeur de raie (voir Fig. 3.9). Si nous désirons un raffinement plus poussé, pour l'intervalle fréquentiel entre le centre de raie et une largeur de raie, nous plaçons un nombre N de points. Pour les intervalles entre $[\nu_c + \alpha\gamma; \nu_c + \alpha(\gamma + 1)]$, il y aura N/α points. Enfin, il y aura des points tous les $\nu_c + \alpha\gamma$ jusqu'à atteindre la troncature des raies.

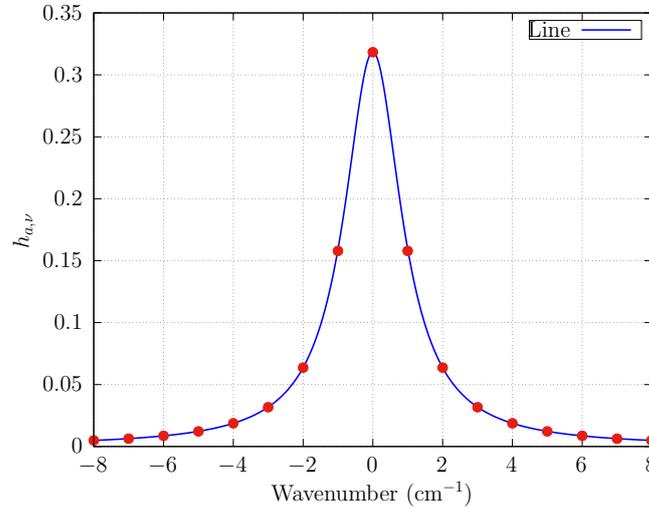


FIGURE 3.9 – Discrétisation du domaine fréquentiel en fonction de la largeur de raie. Ainsi, pour une largeur à demi-hauteur de 1 cm^{-1} , la discrétisation se fait à chaque pas de 1 cm^{-1} (comme représenté en rouge sur la figure)

Majoration : décalage sur les fréquences Nous avons une méthode pour estimer des transitions en chaque point du maillage fréquentiel. Or, nous cherchons à évaluer un majorant du coefficient d'absorption. Pour atteindre ce critère, nous allons adapter notre proposition pour assurer que notre maillage est bien majorant sur l'ensemble de la raie (Fig. 3.10). Entre deux points du maillage, c'est-à-dire entre deux fréquences, une approximation linéaire de la transition est effectuée (représentée en rouge sur la figure). Comme la raie est monotone par demi-largeur, assurer le critère de majoration revient à simplement associer à chaque point du maillage la valeur de la raie du point suivant ou du point précédent pour la demi-largeur décroissante. Le point à la fréquence centrale reste quant à lui inchangé car il est le maximum de la raie spectrale. Nous obtenons alors une approximation majorante de notre raie spectrale (en vert sur la figure).

3.3.1.3 Fonction majorante par nœud : remontée de l'arbre

Nous ne sommes encore qu'à la moitié de la construction de notre arbre : nous venons de décrire la procédure de partitionnement des centres de raies et celle pour construire une approximation d'un majorant des raies spectrales dans chaque feuille. Par la suite, il va s'agir d'utiliser cette donnée pour obtenir un majorant $\hat{k}_{a,\nu}^n$ à chaque niveau n de l'arbre. Pour ce faire, nous allons fusionner les nœuds entre eux en commençant par les feuilles et en remontant récursivement jusqu'à la racine.

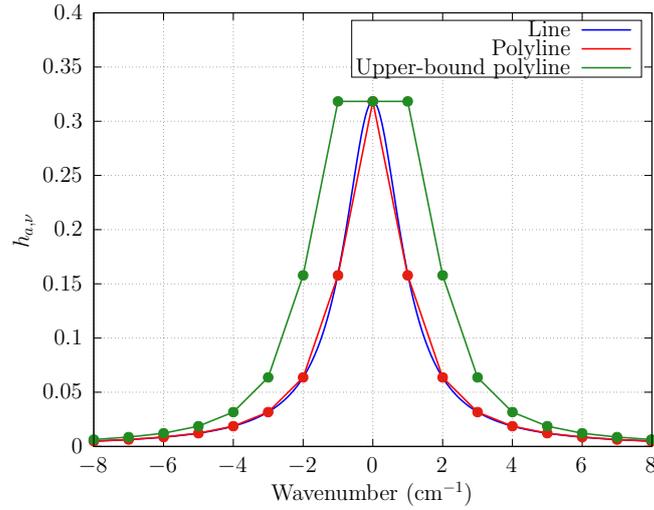


FIGURE 3.10 – Stratégie pour obtenir un majorant des raies spectrales.

Nous allons donc regrouper les feuilles par paire dans leur nœud père. Chaque feuille comporte un maillage fréquentiel qui lui est propre. Dans le nœud supérieur, il existe uniquement les données des centres de raies et des bornes fréquentielles. Nous reportons dans ce nœud les données de la feuille de droite pour les fréquences discrétisées. En chacune de ces fréquences, nous calculons les valeurs majorantes de la raie du nœud de gauche seulement si la raie a des valeurs non nulles, c'est-à-dire, seulement si les fréquences discrétisées de la raie de gauche sont dans l'intervalle $\nu_{c,2} \pm \alpha$ de la raie de droite. C'est pour cela que nous avons besoin de la donnée des bornes des feuilles en fonction de la troncature de raie. Nous faisons pareillement pour le maillage de la raie de droite : en chaque point, les valeurs majorantes de la raie de gauche sont calculées. Cela nous permet d'obtenir une discrétisation majorante de $h_{a,\nu,1} + h_{a,\nu,2}$ (voir Fig. 3.11) et ainsi d'assurer la propriété majorante lors de la fusion de deux feuilles.

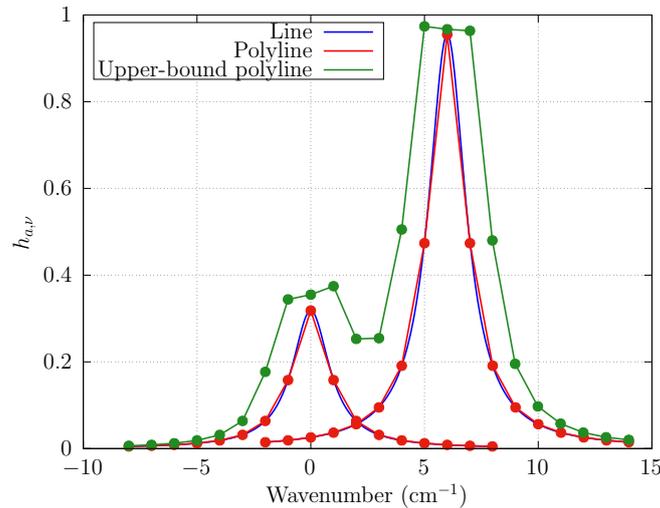


FIGURE 3.11 – Fusion des raies spectrales : nous recalculons en chaque point du maillage fréquentiel d'une raie les contributions des autres raies.

Cette même procédure de fusion est ensuite simplement appliquée à l'identique aux niveaux supérieurs afin de construire une approximation de $\hat{k}_{a,\nu}$ à chaque niveau de l'arbre. Nous obtenons ainsi une estimation du majorant du coefficient d'absorption à chaque nœud (voir Fig. 3.12).

À la racine de l'arbre, nous avons donc un **majorant du coefficient d'absorption** sur tout

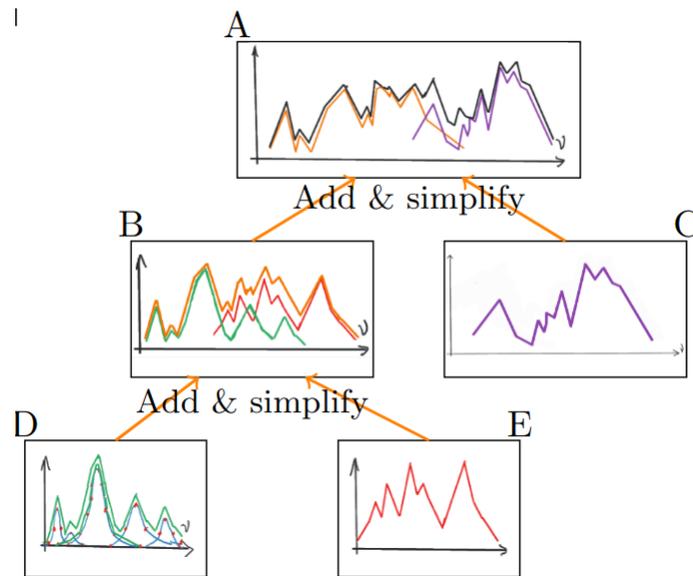


FIGURE 3.12 – Procédure de fusion pour la remontée de l'arbre.

le spectre. C'est un des points forts de notre méthode : elle fournit strictement $\hat{k}_{a,\nu}$, un majorant qui suit les variations du coefficient d'absorption. Pour des conditions thermodynamiques fixées, il suffit donc d'aller interroger les données stockées à la racine pour pouvoir nous propager dans un milieu selon ce majorant. L'étape suivante consistera à échantillonner une raie spectrale i et donner sa probabilité correspondante P_i . Mais avant cela, il nous faut aborder la simplification des maillages majorants. En effet, si le nombre de points est trop important, évaluer le majorant et les probabilités sera non seulement coûteux en terme de temps de calcul (il nous faudra trouver le majorant parmi un très grand nombre de segments) mais aussi en quantité mémoire. Pour diminuer ces coûts, nous allons simplifier les maillages stockés dans les nœuds.

3.3.1.4 Simplification du maillage majorant

Lors de la fusion, il est possible que certaines fréquences discrétisées du nœud de droite soit très proches de celles du nœud de gauche. Nous nous retrouvons alors avec des points fréquentiels n'apportant que très peu de nouvelles informations. De plus, une discrétisation fine des ailes de raies reste discutable car les variations de $h_{a,\nu,i}$ n'y sont pas conséquentes. Nous avons donc mis en place une stratégie de simplification qui cherche à supprimer ce type de points. À noter qu'il reste possible de conserver ces points mais nous avons toujours en perspective l'idée de se placer dans une configuration de 10^8 transitions. La taille mémoire sera un enjeu majeur et si nous pouvons simplifier des données, cela n'en sera que bénéfique. Ainsi, le coût mémoire et d'évaluation d'un arbre est directement relié au nombre de paramètres utilisés pour approcher le spectre des transitions de chaque nœud. En l'occurrence, le nombre de points constituant la polyligne qui approche $\hat{k}_{a,\nu}$ est un paramètre critique. Afin de réduire ce coût, lorsque les données sous-jacentes varient peu, nous appliquons une méthode de simplification de points sur l'approximation polygonale de $\hat{k}_{a,\nu}$ pour chaque nœud de la structure. Pour cela, nous utilisons la méthode de simplification de Ramer-Douglas-Peucker [Ramer, 1972, DOUGLAS and PEUCKER, 1973], qui garantit que l'erreur réalisée par la simplification est inférieure à un paramètre ϵ . Cependant, la méthode de Ramer-Douglas-Peucker seule n'est pas adaptée si nous souhaitons conserver le caractère majorant de l'approximation du coefficient d'absorption. En particulier, les simplifications de points dans les zones de concavité sont problématiques. Nous avons donc procédé à une modification de cet algorithme empêchant la suppression des points dans ces zones de concavité : un point sera toujours conservé si celui-ci se situe au dessus du segment qui cherche à le remplacer.

Nous soulignerons que la construction d'arbre que nous proposons n'a, en définitive, qu'un seul

paramètre d'entrée à savoir le critère de simplification ϵ .

3.3.2 Interrogation de l'arbre

Une première étape conséquente vient d'être franchie : la construction d'un arbre binaire sur le domaine fréquentiel avec partitionnement des centres de raies. Cette construction est effectuée de telle sorte à fournir des données strictement majorantes du coefficient d'absorption à chaque niveau de notre arbre. Une seconde étape consiste à aller visiter statistiquement notre arbre pour échantillonner une transition moléculaire à la fréquence ν .

3.3.2.1 Échantillonnage d'une raie spectrale

L'objectif d'avoir partitionné les transitions reste de pouvoir venir les échantillonner par une stratégie d'échantillonnage par importance. Nous nous plaçons à la fréquence ν . Comme nous disposons, à chaque niveau de l'arbre, d'un majorant du coefficient d'absorption discrétisé, nous pouvons estimer la contribution de celui-ci à la fréquence ν et ce à chaque niveau.

À la racine $n = 0$, nous avons une information sur le majorant \hat{k}_ν^0 ; au niveau $n = 1$, comme l'arbre est binaire, nous avons une information sur les deux nœuds fils, $\hat{k}_{\nu,1}^1$ et $\hat{k}_{\nu,2}^1$. Pour descendre l'arbre, il suffit simplement d'échantillonner par un test de Bernoulli le fils de gauche avec la probabilité $P_{\nu,1}^1 = \hat{k}_{\nu,1}^1 / \hat{k}_\nu^0$ et celui de droite avec la probabilité $P_{\nu,2}^1 = 1 - P_{\nu,1}^1 = \hat{k}_{\nu,2}^1 / \hat{k}_\nu^0$. En toute généralité, pour descendre du niveau n au niveau $n + 1$, les probabilités de choisir le fils de droite et de gauche sont décrites comme :

$$\begin{cases} P_{\nu,1}^{n+1} = \hat{k}_{\nu,1}^{n+1} / \hat{k}_\nu^n \\ P_{\nu,2}^{n+1} = 1 - P_{\nu,1}^{n+1} = \hat{k}_{\nu,2}^{n+1} / \hat{k}_\nu^n. \end{cases} \quad (3.9)$$

Ainsi, avec cette stratégie, la descente de l'arbre s'effectue trivialement jusqu'à atteindre une feuille (Fig. 3.13). Nous constatons alors l'intérêt d'avoir partitionner les transitions : pour ν fixé, certaines transitions vont compter et la descente de l'arbre nous permet d'écarter une partie significative des raies ne contribuant pas à cette fréquence. Nous retrouvons ici la définition d'un échantillonnage par importance.

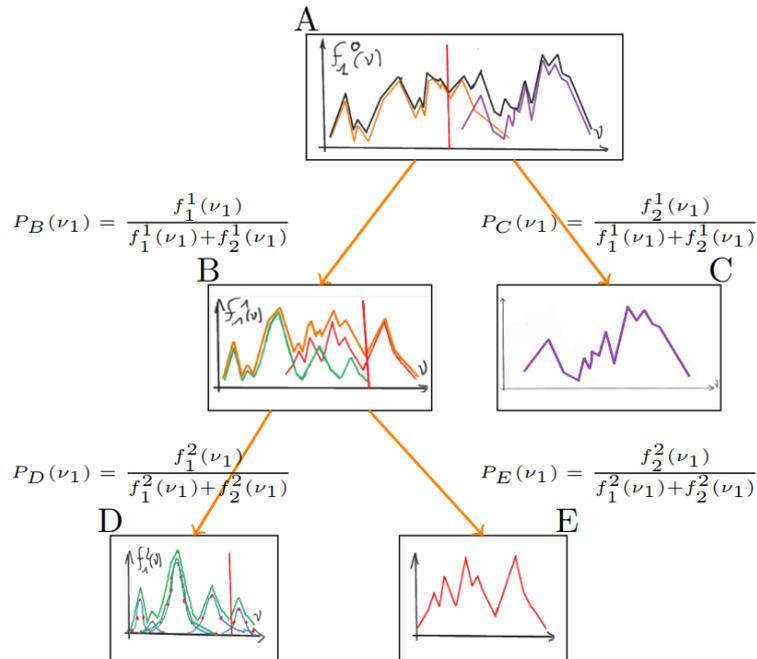


FIGURE 3.13 – Descente de l'arbre pour aller échantillonner une raie spectrale. La descente s'effectue en choisissant des nœuds jusqu'à atteindre une feuille où une seule raie spectrale est présente (À noter que pour la figure $f \equiv k$).

3.3.2.2 Démonstration mathématique de l'approche

Nous allons ici démontrer que la seconde classe de critères énoncés en introduction est bien respectée par l'arbre que nous venons de construire. La première classe, qui ne contient qu'une proposition, est le critère de majoration du coefficient d'absorption, critère démontré précédemment. De plus, chaque transition doit avoir une probabilité non nulle d'être échantillonnée, ce qui est assuré par le fait que nous avons, dans notre arbre, une valeur de chaque raie qui contribue systématiquement à l'absorption totale. Démontrons le respect du critère $\hat{k}_{a,\nu}P_i \geq h_{a,\nu,i}$ pour les cas d'un maillage fréquentiel simplifié et celui non simplifié.

Cas sans simplification du maillage fréquentiel Donnons une expression formelle de la probabilité de tirer une transition i , P_i , transition se situant par simplicité sur la première feuille de l'arbre au niveau $n = n_f$. Sachant qu'il n'y a qu'une seule raie par feuille, la probabilité d'aller l'échantillonner correspond à la probabilité de descendre jusqu'à cette feuille. Ainsi :

$$P_i = P_{\nu,1}^0 \times P_{\nu,1}^1 \times \dots \times P_{\nu,1}^{n_f}. \quad (3.10)$$

En explicitant les probabilités grâce à l'Eq. 3.9 :

$$P_i = \frac{\hat{k}_{\nu,1}^1}{\hat{k}_{\nu}^0} \times \frac{\hat{k}_{\nu,1}^2}{\hat{k}_{\nu,1}^1} \times \dots \times \frac{\hat{k}_{\nu,1}^{n_f}}{\hat{k}_{\nu}^{n-1}}. \quad (3.11)$$

Nous remarquons que les majorants des niveaux intermédiaires sont utilisés chacun à deux reprises, ce qui nous permet de simplifier son écriture :

$$P_i = \frac{\hat{k}_{\nu,1}^{n_f}}{\hat{k}_{\nu}^0}. \quad (3.12)$$

Comme il n'y a qu'une seule transition par feuille, le majorant du coefficient d'absorption dans la feuille est égal au majorant de la transition dans la feuille et finalement :

$$P_i = \frac{\hat{h}_{\nu,1}^{n_f}}{\hat{k}_{\nu}^0}. \quad (3.13)$$

En multipliant l'équation Eq. 3.13 par le majorant, c'est-à-dire \hat{k}_{ν}^0 , nous avons la relation :

$$\hat{k}_{\nu}^0 P_i = \hat{h}_{\nu,1}^{n_f}. \quad (3.14)$$

Ceci démontre que dans le cas d'une seule raie par feuille et avec la procédure d'assurer un majorant, le critère $\hat{k}_{a,\nu}P_i \geq h_{a,\nu,i}$ est vérifié par l'équation Eq. 3.14 qui démontre même une stricte égalité de ces quantités. Cette démonstration est valable quelle que soit la raie et pas seulement celle de la première feuille.

Cas avec simplification du maillage fréquentiel Si nous simplifions le majorant du coefficient d'absorption, alors la somme des $\hat{k}_{a,\nu}$ des deux nœuds fils ne donnera plus strictement celui du père. Il faut ajouter un terme supplémentaire ζ_{ν} introduit par le fait d'avoir simplifié :

$$\hat{k}_{\nu,1}^{n-1} = \hat{k}_{\nu,1}^n + \hat{k}_{\nu,2}^n + \zeta_{\nu}^{n-1}. \quad (3.15)$$

La probabilité de choisir un nœud est alors :

$$\begin{cases} P_{\nu,1}^{n+1} = (\hat{k}_{\nu,1}^{n+1}) / (\hat{k}_{\nu,1}^{n+1} + \hat{k}_{\nu,2}^{n+1}) \\ P_{\nu,2}^{n+1} = 1 - P_{\nu,1}^{n+1}. \end{cases} \quad (3.16)$$

Pour simplifier la démonstration, considérons un arbre avec seulement trois niveaux, le premier étant la racine. La probabilité de tirer la première transition de l'arbre est :

$$P_i = \frac{\hat{k}_{\nu,1}^1}{\hat{k}_{\nu,1}^1 + \hat{k}_{\nu,2}^1} \times \frac{\hat{k}_{\nu,1}^2}{\hat{k}_{\nu,1}^2 + \hat{k}_{\nu,2}^2}. \quad (3.17)$$

Or $\hat{k}_{\nu,1}^1 = \hat{k}_{\nu,1}^2 + \hat{k}_{\nu,2}^2 + \zeta_\nu^1$, donc :

$$P_i = \frac{\hat{k}_{\nu,1}^2 + \hat{k}_{\nu,2}^2 + \zeta_\nu^1}{\hat{k}_{\nu,1}^1 + \hat{k}_{\nu,2}^1} \times \frac{\hat{k}_{\nu,1}^2}{\hat{k}_{\nu,1}^2 + \hat{k}_{\nu,2}^2}. \quad (3.18)$$

En déplaçant les termes :

$$P_i = \frac{\hat{k}_{\nu,1}^2 + \hat{k}_{\nu,2}^2 + \zeta_\nu^1}{\underbrace{\hat{k}_{\nu,1}^2 + \hat{k}_{\nu,2}^2}_{\mu \geq 1}} \times \frac{\hat{k}_{\nu,1}^2}{\hat{k}_{\nu,1}^1 + \hat{k}_{\nu,2}^1}. \quad (3.19)$$

La grandeur μ sera toujours supérieure ou égale à un. Si nous multiplions la probabilité par le majorant de la racine :

$$P_i \times \hat{k}_{\nu,0} = \mu \times \frac{\hat{k}_{\nu,0}}{\underbrace{\hat{k}_{\nu,1}^1 + \hat{k}_{\nu,2}^1}_{\mu' \geq 1}} \times \hat{k}_{\nu,1}^2. \quad (3.20)$$

Ici encore, μ' est supérieur ou égal à un car nous savons que $\hat{k}_{\nu,0} = \hat{k}_{\nu,1}^1 + \hat{k}_{\nu,2}^1 + \zeta_\nu^0$.

Ainsi, dans le cas avec ou sans simplification, le critère de majoration d'une raie spectrale par la quantité $P_i \times \hat{k}_{\nu,0}$ est bien vérifié.

3.3.3 Résumé de la proposition

Pour échantillonner de manière efficace les raies spectrales sur le domaine fréquentiel, nous utilisons un arbre binaire pour partitionner les transitions sur le domaine fréquentiel. Sa construction s'effectue en amont de l'exécution de l'algorithme Monte Carlo. Pour une fréquence donnée, l'arbre nous permet d'aller échantillonner rapidement un grand ensemble de données en descendant récursivement les nœuds de l'arbre jusqu'à atteindre une feuille (où une seule transition est présente). La descente s'effectue dans l'algorithme de Monte Carlo. Ainsi nous répertorions deux grandes étapes : celle en pré-calcul en amont de tout calcul Monte Carlo et celle en temps réel pendant l'évaluation des grandeurs radiatives. Nous noterons que l'utilisation de l'arbre ramène la complexité d'échantillonner une transition parmi N à $\mathcal{O}(\log_2(N))$ là où une stratégie sur l'ensemble des probabilités aurait une complexité de $\mathcal{O}(N \log_2(N))$. Une complexité à laquelle d'aucun devrait ajouter celle de la construction des probabilités, elle-même dépendante de la fréquence, et donc impossible à précalculer.

3.3.3.1 Étape de construction en pré-calcul

Les étapes de la construction de l'arbre sont données sur la Fig. 3.14.

Trois étapes majeures interviennent lors de cette construction. Les raies spectrales sont regroupées sur le domaine fréquentiel de manière à obtenir un arbre équilibré. Ensuite, dans chaque feuille, les raies sont discrétisées sur le domaine fréquentiel en fonction de leur largeur à mi-hauteur. Finalement, dans chaque nœud, un majorant du coefficient d'absorption est construit. À la racine, nous obtenons un majorant total du coefficient d'absorption.

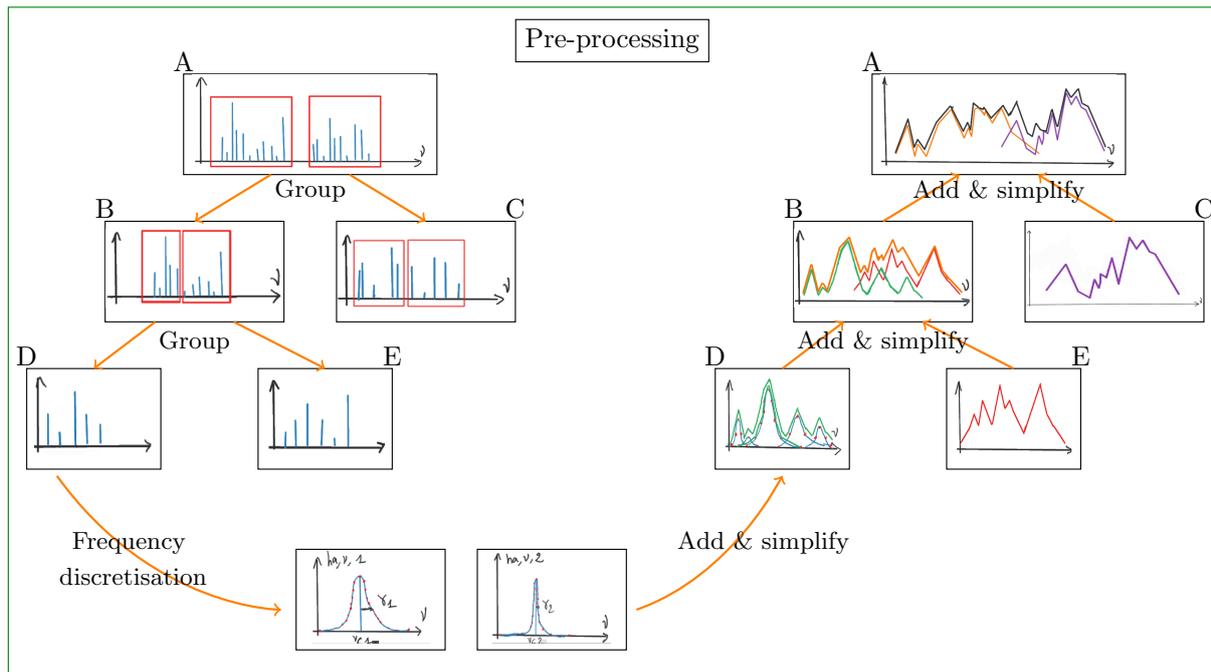


FIGURE 3.14 – Étape de construction de l'arbre binaire en pré-calcul.

La construction d'un arbre sur le domaine fréquentiel pour des conditions thermodynamiques fixées est effectuée en pré-calcul. Son temps de construction n'a aucune influence sur le temps d'exécution du calcul Monte Carlo. Il est ainsi possible de construire un arbre pour toute une base de données spectrales.

3.3.3.2 Échantillonnage des transitions à la volée

Durant l'algorithme de Monte Carlo, une fréquence et une longueur d'extinction sont échantillonnées. Pour savoir si une absorption causée par une raie spectrale a lieu en \mathbf{x} et à ν , une transition est échantillonnée en descendant l'arbre binaire Fig. 3.15.

Cet échantillonnage intervient un nombre important de fois dans notre algorithme. Le fait que nous devons choisir le nœud de droite ou de gauche par un simple test de Bernoulli pour descendre l'arbre permet de réduire considérablement le temps d'exécution. De plus, comme dans une feuille une seule transition est présente, nous devons calculer la fonction de Voigt une seule fois contre N fois si N transitions avait été présentes dans la feuille, ce qui participe à réduire les temps de calcul.

3.3.4 Résultats en configuration homogène

L'utilisateur d'un arbre binaire pour l'échantillonnage des transitions verra son attention portée par deux critères. Pour l'étape de pré-calcul, c'est le temps de construction et son espace mémoire qu'il sera important de mesurer. Dans le cas homogène, nous avons rigoureusement démontré que la propriété du majorant est toujours valable. Toutefois, il reste un autre critère crucial : le nombre de transitions nulles. Si ce nombre est trop important, l'algorithme sera trop long à l'exécution. Nous cherchons donc à minimiser le nombre de transitions nulles moyen pour un grand nombre de réalisations Monte Carlo tout en limitant et le temps de construction de l'arbre et son coût mémoire.

3.3.4.1 Représentation des probabilités

Dans cette sous-section, nous donnons une représentation visuelle du jeu de probabilités des raies spectrales sur le domaine fréquentiel dans un cas simplifié. L'objectif est de donner une manière de représenter les mécanismes d'échantillonnage des transitions. Nous montrerons la construction de

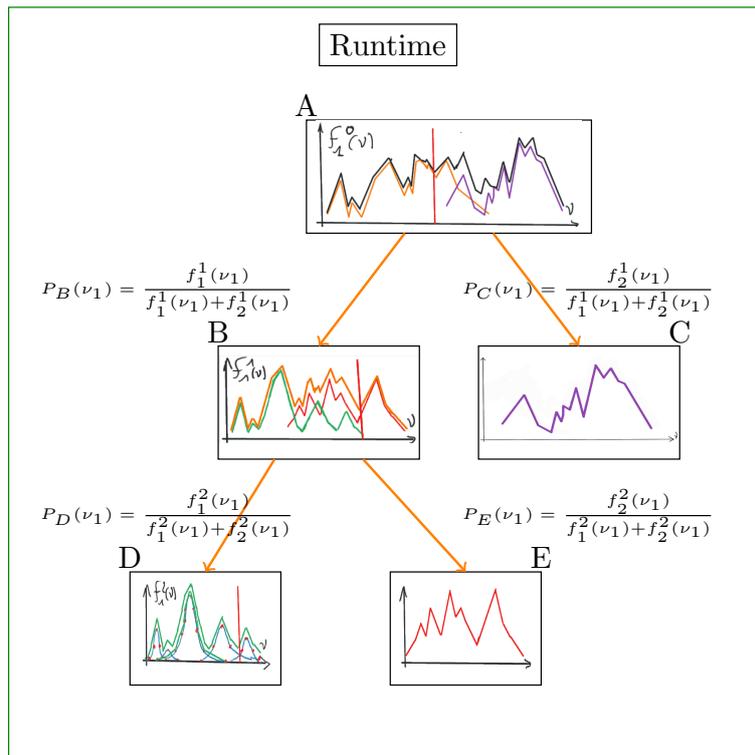


FIGURE 3.15 – Échantillonnage des raies spectrales à la volée connaissant la fréquence ν .

l'arbre dans cette configuration, puis une comparaison des probabilités sera faite avec celle de Matthieu Galtier. À noter qu'il s'agit uniquement d'une manière d'aller plus loin dans la compréhension de l'échantillonnage et non une mesure de son efficacité. Un critère d'efficacité sera le nombre de transitions nulles introduit dans la Sec. 3.3.4.3.

Considérons uniquement quatre raies spectrales sur une bande étroite ($\approx 25 \text{ cm}^{-1}$). Ces raies ont des largeurs à mi-hauteur, des centres de raies et des intensités différentes. Cela nous permettra de mesurer différents effets comme l'éloignement des raies entre elles. La configuration est représentée sur la Fig. 3.16.

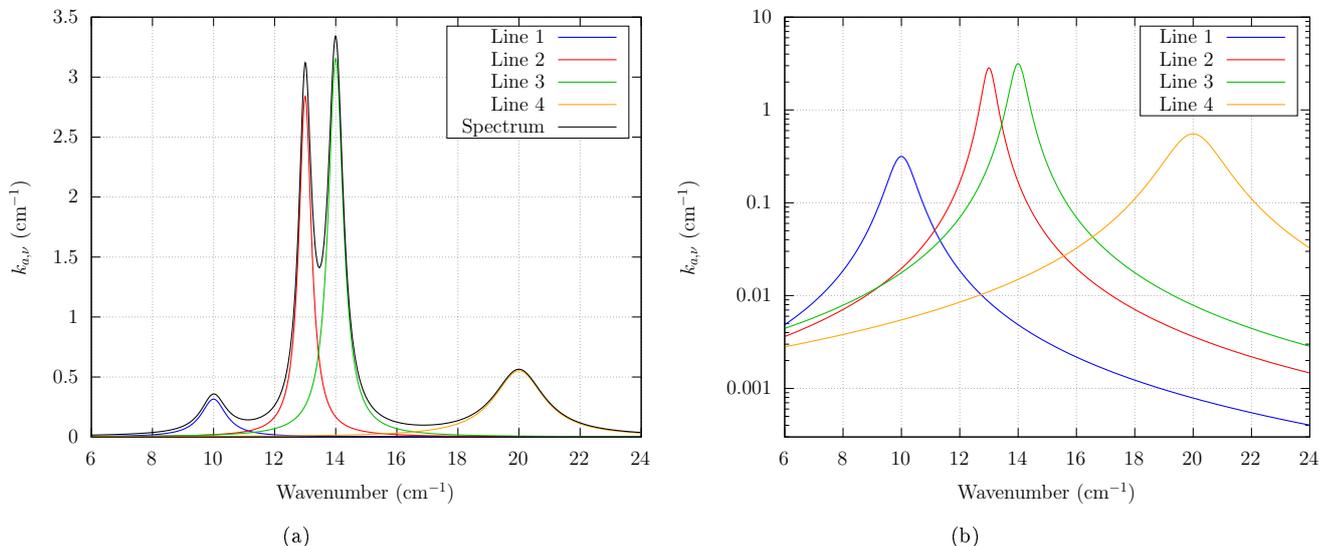


FIGURE 3.16 – Cas d'étude incluant 4 raies spectrales.

Tracer les raies logarithmiquement (voir Fig. 3.16b) permet de se rendre compte de leurs contributions sur tout le domaine. Ainsi, la première raie aura moins d'influence loin de son centre de raie alors que la quatrième décroît moins rapidement du fait de sa largeur. Une autre remarque de même nature concerne la raie rouge (raie 2) et verte (raie 3). Même si la raie rouge a un centre de raie à 13 cm^{-1} et la verte à 14 cm^{-1} , à 6 cm^{-1} c'est la raie verte qui a une contribution plus forte due à sa largeur plus importante. Ainsi, certaines raies auront plus d'influence loin de leurs centres que d'autres.

Pour ces quatre transitions, nous construisons l'arbre hiérarchique binaire représenté sur la Fig. 3.17.

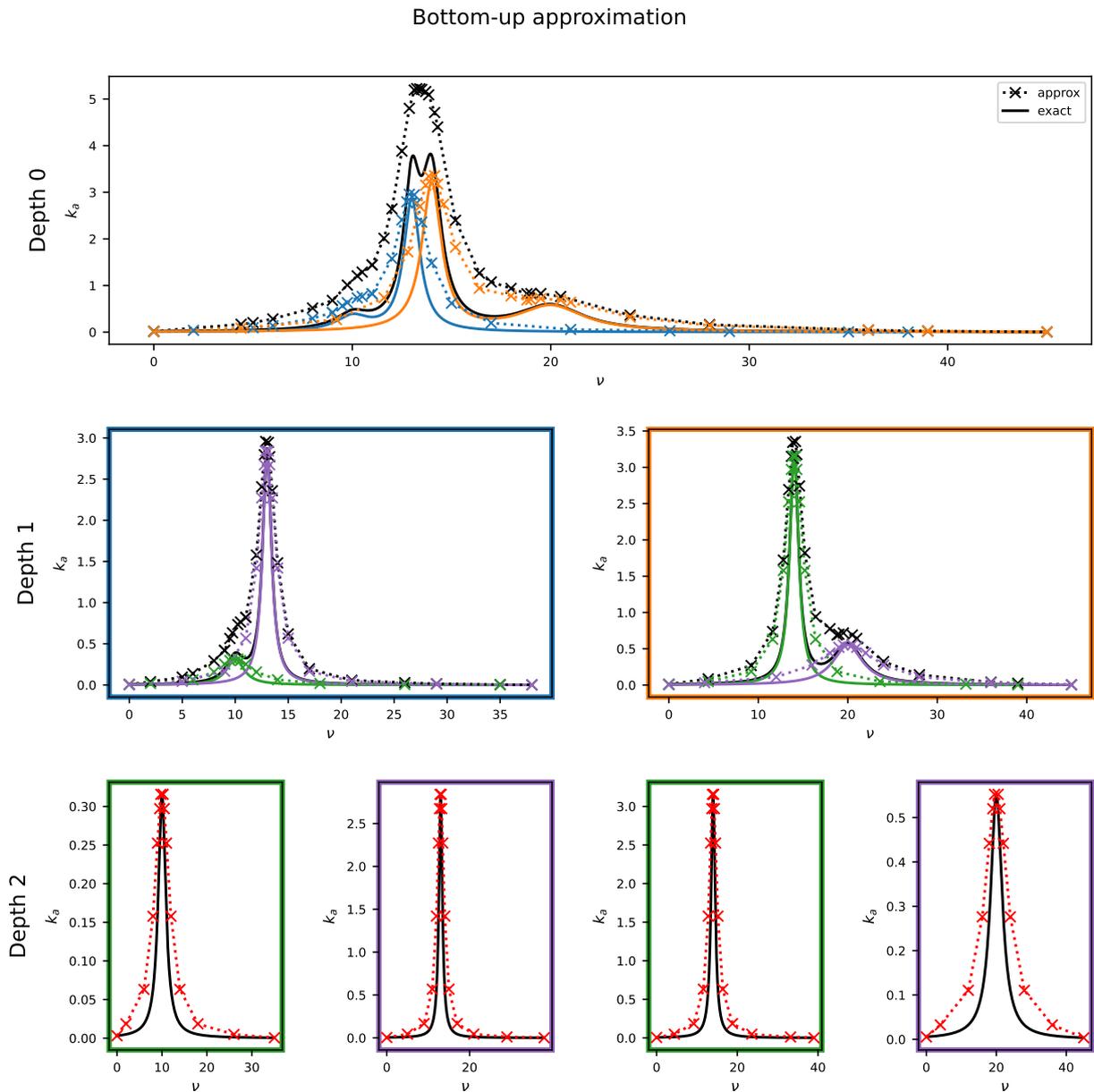


FIGURE 3.17 – Arbre hiérarchique contenant 4 raies spectrales. L'arbre étant binaire, seulement trois niveaux sont nécessaires pour le construire. Nous remarquons la propriété de majoration du coefficient d'absorption en comparant le $k_{a,\nu}$ exact (courbe noire) avec celui donné par l'arbre (courbe pointillée).

Au niveau zéro, le coefficient d'absorption majorant est représenté par l'approximation en poin-

tillé. Le coefficient d'absorption est en trait noir plein. Nous constatons par ce simple exemple que le critère de majoration est bien respecté. À noter que le coefficient d'absorption n'est pas fourni par l'arbre mais est juste représenté ici par souci de comparaison avec son majorant. Nous remarquons cependant que le majorant reste significativement au-delà du coefficient d'absorption : en certain point, il y a des facteurs supérieurs à l'unité. Cependant, il ne s'agit pas de facteurs très conséquents ce que les résultats viendront confirmer. Pour échantillonner une raie spectrale à la fréquence ν à partir de cet arbre, il suffit alors d'appliquer l'algorithme de descente énoncé dans la section précédente. Nous partons de la racine et choisissons un nœud au niveau 1 puis une transition au niveau 2.

Ayant présenté la configuration académique et l'arbre binaire, abordons maintenant les probabilités de choix de chacune des transitions. Nous calculons la probabilité théorique $h_{a,\nu,i}/k_{a,\nu}$, de choisir chacune de ces raies spectrales en fonction de la fréquence. En plus de celle-ci, la probabilité fournie par notre arbre binaire est représentée sur les courbes "Tree" des quatre sous-figures de Fig. 3.18. Nous traçons aussi la proposition de Mathieu Galtier et celle de Vincent Eymet (Eq. 2.130) décrites au Chap. 2. Ainsi, les quatre graphiques représentent les probabilités de choisir une transition avec les différentes méthodes en fonction de la fréquence. Interprétons chacune de ces probabilités.

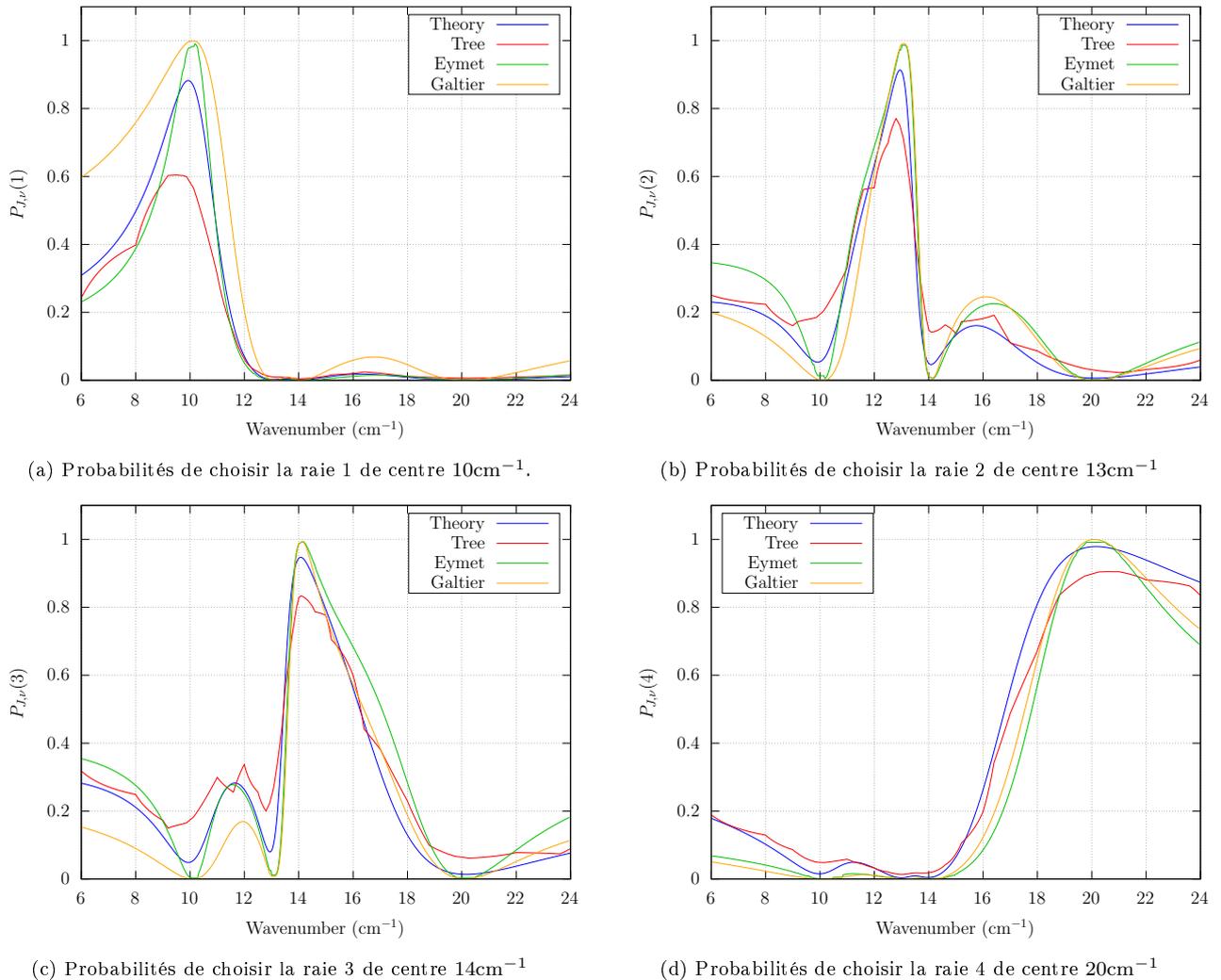


FIGURE 3.18 – Illustration des probabilités pour une configuration à 4 raies spectrales. La courbe bleu illustre la probabilité idéale (theory). Les propositions de Galtier et celle de Eymet sont tracées pour les comparer à celle de notre arbre (tree).

Pour chaque graphique, la probabilité de choisir la transition augmente lorsque nous sommes

très proches du centre de raie de celle-ci (ce qui est logique). La probabilité de choisir la transition i diminue lorsque nous nous trouvons à des endroits où les autres raies gagnent en importance (ce qui est aussi naturel). Par contre, un détail plus subtil est qu'à certaines fréquences, même si la raie i est faible, celle-ci peut avoir une contribution importante car des raies plus proches ont une largeur qui diminue très vite. C'est ce que nous constatons à 17 cm^{-1} pour la raie 1 et 2. Ou encore pour la raie 4 qui, malgré un centre de raie à 20 cm^{-1} , a une contribution qui augmente lorsque les fréquences diminuent dans l'intervalle $6 - 10\text{ cm}^{-1}$ du fait de sa largeur importante.

La probabilité de notre arbre (représentée en rouge sur la Fig. 3.18) sous-estime systématiquement la contribution de la transition d'intérêt pour des fréquences proches de son centre de raie. La cause réside dans le critère de majoration que nous devons respecter. Chaque raie majorante aura une contribution plus importante sur le domaine fréquentiel que celle non majorante (voir la contribution du majorant dans les feuilles de l'arbre Fig. 3.17). Nous rappelons encore que le critère d'efficacité de notre algorithme se pense conjointement entre la probabilité de la transition et son majorant. Même si nous obtenons de meilleures probabilités, cela ne signifie pas que notre proposition est meilleure. Il s'agit ici de juste interpréter les probabilités. La méthode de Mathieu Galtier et la proposition de Vincent Eymet qui en est une extension, surestiment systématiquement la probabilité de choisir la transition i proche du centre de raie.

Déjà complexe avec quatre transitions, imaginons en situation réelle avec des dizaines de milliers de transitions sur une bande étroite. De plus, il nous faut construire des images lorsque les paramètres thermodynamiques changent. Une méthode plus générale de comparaison pourrait être mise en place grâce à la méthode de Malkmus [Malkmus, 1967]. Celle-ci caractérise un spectre quelconque avec uniquement deux paramètres. Cependant, cette méthode est plutôt applicable à un cas réel car elle fait appel à une statistique sur le spectre. Considérer uniquement quatre raies n'est pas envisageable. C'est ce qui fait aussi tout son intérêt : pouvoir donner des informations sur un spectre constitué de dizaines de milliers de raies quelles que soient leurs configurations. Nous pourrions alors tracer la probabilité renvoyée par notre arbre en fonction des critères de Malkmus pour pouvoir juger de l'efficacité de celui-ci dans différentes configurations. Cela restera une perspective de notre travail.

3.3.4.2 Temps de calcul et espace mémoire

De nombreuses pistes d'amélioration sont possibles concernant la construction de l'arbre qui permet d'obtenir à la fois le coefficient d'absorption et les probabilités des différentes transitions. Du fait de ce double usage, la qualité d'une amélioration peut être mesurée par un gain d'espace mémoire et/ou de temps de calcul de l'algorithme de Monte Carlo complet.

Pour trois espèces moléculaires, nous construisons un arbre binaire et étudions la taille mémoire ainsi que le temps de construction de l'arbre pour le seul critère libre : le critère ϵ qui joue sur la simplification du nombre de points. Selon la pression, l'arbre mettra plus ou moins de temps à la construction et son espace mémoire en sera différent. C'est pourquoi sur la Fig. 3.19, les valeurs sont données pour une pression de 1 atm et sur la Fig. 3.20 pour une pression de $P = 10^{-4}$ atm. Les trois espèces considérées sont celles avec lesquelles nous effectuerons nos simulations radiatives dans le Chap. 4 : H_2O , CO_2 et O_3 . Chacune de ces espèces est décrite par 17 767, 68 538 et 182 154 transitions respectivement en ne considérant que l'isotope principal (tous les isotopes seront pris en compte dans le Chap. 4).

Nous constatons que plus ϵ est faible et plus le temps de construction est important. En effet, plus de points à prendre en compte équivaut à un nombre de calculs plus important. Il en est de même pour l'espace mémoire : plus nous stockons de points et plus la taille mémoire augmente. Ainsi, il est aussi logique que plus le nombre de transitions par espèce augmente et plus le temps de calcul et l'espace mémoire deviennent importants.

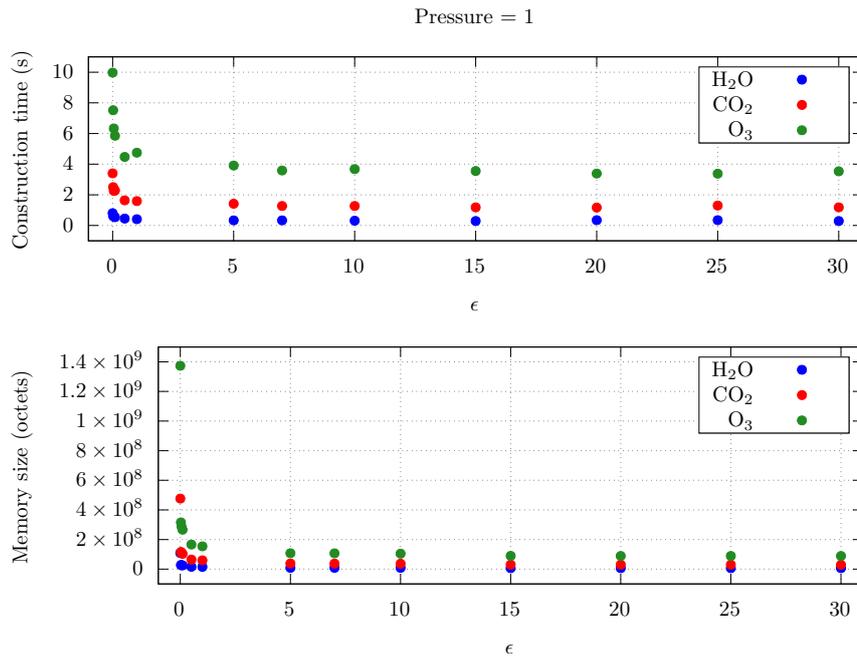


FIGURE 3.19 – Temps de construction et taille mémoire des arbres pour H₂O, CO₂ et O₃ à une pression de $P = 1$ atm en fonction du critère de simplification ϵ .

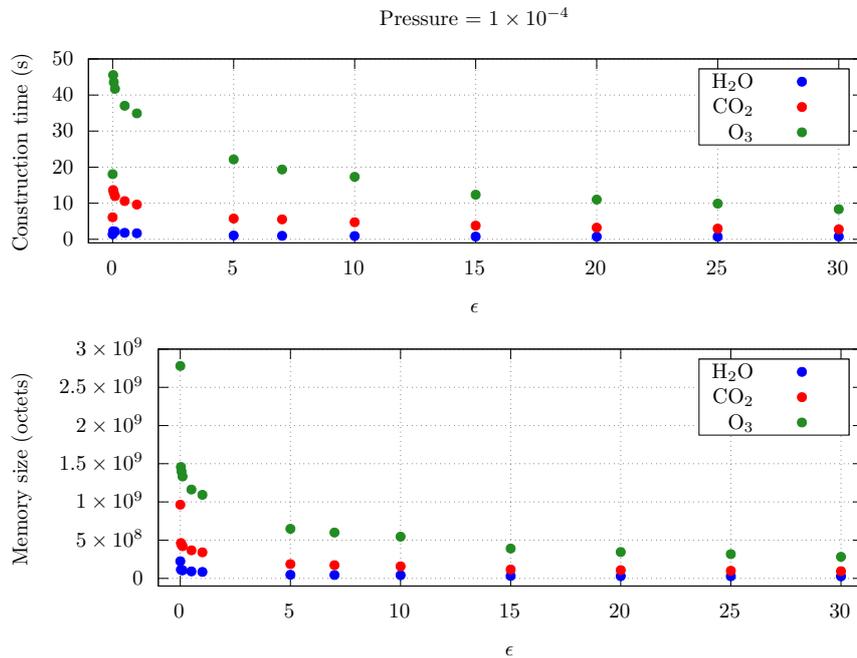


FIGURE 3.20 – Temps de construction et taille mémoire des arbres pour H₂O, CO₂ et O₃ à une pression de $P = 10^{-4}$ atm en fonction du critère de simplification ϵ .

3.3.4.3 Nombre de transitions nulles

Le nombre de transitions nulles moyen par réalisation est une métrique de mesure de l'efficacité de la structure accélératrice fréquentielle. En effet, nous rappelons que n'importe quel choix de transition peut être fait pour l'échantillonnage. La répercussion n'interviendra que dans le nombre de transitions nulles qui pilote le temps de calcul. Deux paramètres jouent sur ce nombre : l'écart entre \hat{h} et h_a et les probabilités de choix des transitions.

Dans un premier temps, nous quantifierons expérimentalement deux quantités : le rapport entre le coefficient d'absorption et son majorant ζ qui est donné par : $\hat{k}_{a,\nu} = \zeta k_{a,\nu}$, ainsi que le rapport d'une raie d'absorption et son majorant ζ_{LS} : $\hat{h}_{a,\nu} = \zeta_{LS} h_{a,\nu}$. Ces quantités sont des grandeurs moyennes données expérimentalement par l'algorithme. Nous pouvons ainsi mesurer l'effet de l'utilisation de l'échantillonnage des transitions. Dans tous les résultats que nous donnons dans la suite de ce chapitre, le critère de simplification a été fixé à : $\epsilon = 0,05$. Pour un milieu constitué de CO_2 , O_3 et H_2O (approximativement 270 000 raies), nous obtenons :

$$\begin{cases} \zeta = 4,286 \\ \zeta_{LS} = 4,797. \end{cases} \quad (3.21)$$

Ainsi, en moyenne, le majorant du coefficient d'absorption et le majorant des raies spectrales sont du même ordre de grandeur. L'échantillonnage des transitions n'induit pas un nombre moyen de transitions nulles bien plus important que les collisions nulles.

Nous donnons aussi un ordre de grandeur du nombre moyen de transitions nulles par réalisation \bar{N}_{tn} , et de collisions nulles \bar{N}_{cn} . Pour 100 000 réalisations et avec 270 000 raies spectrales nous obtenons :

$$\begin{cases} \bar{N}_{\text{cn}} = 2,749 \\ \bar{N}_{\text{tn}} = 2,867. \end{cases} \quad (3.22)$$

L'introduction de l'échantillonnage des transitions n'entraîne pas significativement plus d'évènements fictifs. En moyenne, il arrive environ trois transitions nulles par réalisation dans une configuration homogène.

3.4 Conditions thermodynamiques hétérogènes

Dans un milieu hétérogène, l'espace de dimension comporte à la fois la pression, la température et la concentration en plus du domaine fréquentiel. La variation des raies spectrales en fonction des paramètres thermodynamiques est loin d'être anecdotique. L'idéal serait de proposer une méthode permettant d'échantillonner une raie dans cet espace. Or, nous avons montré les questions déjà soulevées par le seul domaine fréquentiel, que ce soit pour respecter le critère de majoration et pour trouver des critères de discrétisation.

Pour l'instant, nous n'avons pas eu le temps de nous consacrer à l'espace total et nous pouvons uniquement construire des arbres pour des conditions thermodynamiques fixées. À ce stade, une perspective est de mettre en rapport la proposition de Najda Villefranque pour partitionner l'espace des positions par une grille hiérarchique avec notre grille sur le domaine fréquentiel. Cependant, même en l'état, nous avons mis en place une proposition simple et fonctionnelle en atmosphère terrestre. Guidés par nos connaissances physiques de l'atmosphère, nous constatons qu'il est cohérent de construire un arbre sur le domaine fréquentiel par conditions de pression. La concentration et la température jouent un rôle plus secondaire. En effet :

1. la température de l'atmosphère terrestre (de 0 à 100 km) ne varie pas trop, ses variations sont comprises entre 200 et 300 kelvin. Nous pouvons donc fixer la température dans un premier temps. Par simplicité, tous nos arbres en configuration atmosphérique seront calculés avec la température $T = 296\text{K}$, qui est la température de référence de Hitran pour le calcul des raies spectrales. Ceci nous évite d'avoir à calculer la fonction de partition (voir Chap. 2).
2. les concentrations moléculaires des différentes espèces moléculaires en présence peuvent varier de manière conséquente avec l'altitude (H_2O , O_3) ou très légèrement (CH_4 , CO_2). Dans l'expression des raies spectrales, la concentration intervient dans la densité et dans le profil de raie. La probabilité de choisir une raie spectrale est le rapport de cette raie sur le coefficient d'absorption. Les densités se simplifient donc et seule la concentration intervenant dans le profil

de raie va compter. Nous pouvons faire l'hypothèse que les variations des profils de différentes raies ne sont pas si éloignées et raisonner avec une concentration unique fait sens.

3. la pression quant à elle a un rôle majeur : elle est la première actrice du caractère plus ou moins conséquent des largeurs de raies. Dans l'atmosphère en LTE, elle varie énormément (de 1 atm à 10^{-8} atm typiquement). Il n'est ainsi pas possible de négliger ses effets.

3.4.1 Discussion sur les dépendances thermodynamiques des raies spectrales et leurs majorants

Une conséquence d'avoir à gérer l'hétérogénéité du milieu est que nous ne pouvons plus assurer le côté majorant du coefficient d'absorption. Notre méthode a validé la propriété de majoration pour une condition homogène fixée. Lorsque nous aurons plusieurs arbres par pression et que nous effectuerons une interpolation des majorants, nous ne pourrons plus assurer la propriété de majoration. Pour pallier cette limite, nous levons simplement la contrainte de majoration sur la construction des arbres. Cela nous permet au passage de gagner en espace mémoire car nous pouvons dès lors relâcher cette même contrainte sur l'algorithme de simplification de maillage qui sera donc moins contraint. Pour obtenir un majorant, nous appliquons simplement un facteur multiplicateur empirique sur le coefficient d'absorption obtenu par interpolation des arbres. Que se passe-t-il si le facteur est insuffisant et que le "majorant" n'en est plus un ? Dans ce cas, la probabilité que le photon soit absorbé $P_{a,\nu,i} = h_{a,\nu,i}/(\hat{k}_{a,\nu}P_i)$ peut devenir supérieure à un. Nous avons vu que pour pallier cet écueil, Mathieu Galtier a énoncé une méthode [Galtier et al., 2013] pour prendre en compte ces événements directement dans l'algorithme de Monte Carlo. Nous n'utiliserons pas cette proposition. L'autre proposition (celle que nous utilisons) consiste à stopper l'algorithme de Monte Carlo lorsqu'un tel événement arrive et d'ignorer le résultat. Nous augmenterons alors arbitrairement le coefficient d'absorption pour essayer d'obtenir un majorant valide eu égard au critère de majoration strict que nous nous imposons. Cette stratégie de type essai-erreur manque certes de finesse mais n'en demeure pas moins praticable.

Enfin, une justification quant au choix de construction d'un arbre par pression réside dans le fait que c'est cette même pression qui introduit une forte variabilité du coefficient d'absorption nous facilitant la construction du majorant. Pour l'illustrer, nous montrerons par la suite les variabilités d'un spectre d'absorption en fonction de la pression, de la température et de la concentration.

Sur l'effet de la concentration À l'échelle d'une raie, la concentration χ fait varier la densité et la largeur à mi-hauteur du profil de Lorentz. Pour les probabilités des transitions, la densité ne joue pas (nous l'avons démontré en introduction de cette section). Seule la largeur de raie est à prendre en compte et la concentration fait varier son expression par la pression partielle :

$$\gamma_{L,i}(\mathbf{x}, t) = \left(\frac{T_{ref}}{T(\mathbf{x}, t)} \right)^{n_{air}(i)} [\gamma_{self}(i) P_s(\mathbf{x}, t) + \gamma_{air}(i) (P(\mathbf{x}, t) - P_s(\mathbf{x}, t))], \quad (3.23)$$

avec $P_s = \chi P$. Le profil de Doppler, quant à lui, ne dépend pas de la concentration. Nous illustrons les effets de la concentration sur le spectre de la vapeur d'eau Fig. 3.21. Les arbres sont construits avec une concentration de référence. Pour respecter le critère de majoration quelles que soient les conditions dans l'atmosphère, nous avons pris, pour une espèce donnée, la concentration la plus élevée.

Sur l'effet de la température La complexité des variations de température réside dans la manière non-monotone de celle-ci d'affecter chaque transition. La température agit sur la largeur à mi-hauteur des profils mais aussi sur l'intensité du profil. Pour la largeur du profil, celle-ci varie en \sqrt{T} pour Doppler et en $(1/T)^{n_{air}}$ pour Lorentz. Par contre, pour l'intensité, il n'y a pas vraiment de tendance lorsque nous augmentons la température. Des raies vont se mettre à avoir une contribution

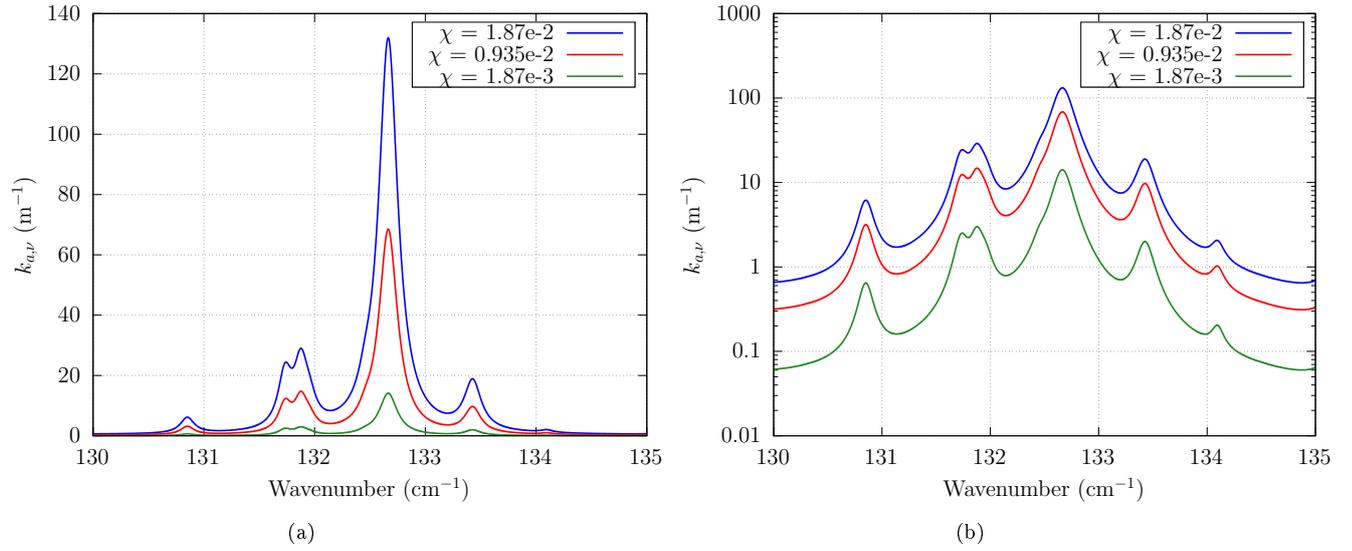


FIGURE 3.21 – Variabilité du spectre en fonction de la concentration, χ , de la vapeur d'eau.

plus importante et d'autres moins (comme illustré sur la figure Fig. 3.22). Lorsque la température diminue, le coefficient d'absorption augmente vers 132.5 cm^{-1} mais diminue vers 131.9 cm^{-1} .

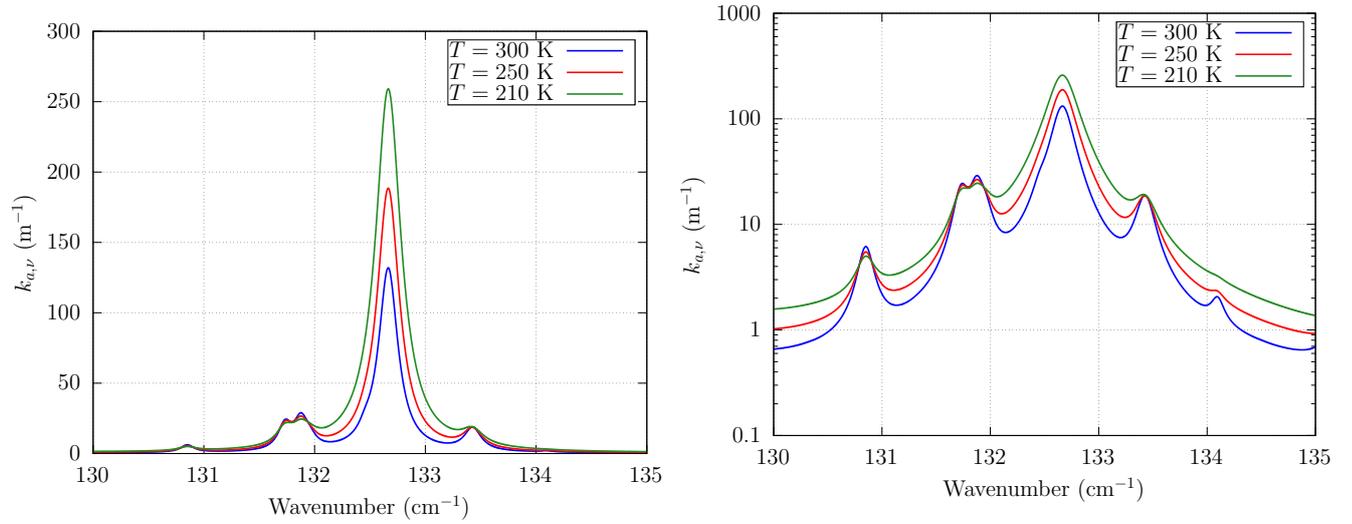


FIGURE 3.22 – Variabilité du spectre en fonction de la température du milieu.

Les variations de température entre 210 et 300 kelvin, qui sont typiquement les deux extrêmes pour la Terre, affectent moins le spectre que la concentration et que la pression comme nous le verrons dans le paragraphe suivant. C'est une justification pour ignorer les variations de température.

Les arbres sont construits avec la température de référence de HITRAN : $T_{\text{ref}} = 296$ kelvin. Ce geste permet de ne pas recalculer l'intensité de la raie : elle est directement donnée par HITRAN pour toutes les transitions à T_{ref} .

Sur l'effet de la pression En atmosphère terrestre les variations de pression sont très importantes et affectent le profil de Lorentz par l'Eq. 3.23. Une baisse de la pression aura pour conséquence de diminuer la largeur à mi-hauteur du profil de Lorentz. Les raies deviennent alors très piquées pour de faibles pressions comme en haute atmosphère. Ne serait-ce que pour une pression de $P = 10^{-1}$ atm, les effets sont importants (voir Fig. 3.23). Pour des pressions en haute altitude de $P = 10^{-8}$

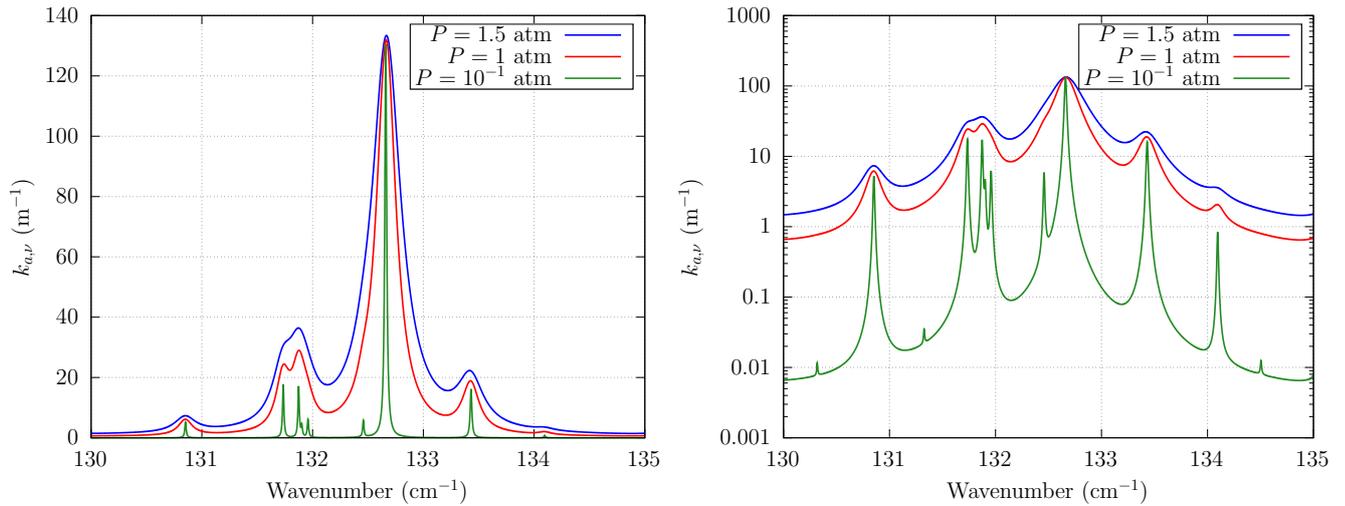


FIGURE 3.23 – Variabilité du spectre en fonction de la pression du milieu.

atm, il sera très difficile de caractériser les raies. Devant une telle variabilité, nous avons donc fait le choix de tabuler nos arbres uniquement en pression.

3.4.2 Résultats en configuration hétérogène

3.4.2.1 Temps de calcul et espace mémoire

N'ayant pas de proposition pour construire un arbre sur tout l'espace (pression, température, concentration et fréquence), nous construisons un arbre par paramètres thermodynamiques et par espèces moléculaires. Plus exactement, nous avons annoncé que seules les variations de pression sont prises en compte dans notre approche hétérogène. Ainsi, nous construisons, pour une espèce moléculaire, un arbre par pression. Typiquement, nous construisons un arbre pour chaque ordre de grandeur entre $[P = 10^{-8}; P = 1]$ (soit neuf arbres). Pour CO_2 , O_3 et H_2O , la construction de tous les arbres prend moins de 10 minutes et 10,5G d'espace mémoire.

Pour seulement 270 000 raies, c'est un coût qui n'est pas sans conséquence. Ignorons le temps de calcul et supposons que celui-ci soit optimisé et que la construction se fasse sur des supercalculateurs. La taille mémoire reste un point bloquant. Par exemple, toutes les espèces moléculaires d'HITRAN [Gordon et al., 2022] contiennent approximativement huit millions de transitions (en 2022). A cette échelle, la quantité de données à générer devient imposante. D'autant plus que les arbres ne sont construits que par condition de pression et que nous pourrions ajouter aussi la concentration et la température. Si nous nous plaçons dans un milieu gazeux très chaud (comme une chambre de combustion ou certaines exoplanètes), bien plus de transitions sont présentes. Il faut alors utiliser HITEMP [Rothman et al., 2010] qui contient des milliards de raies spectrales. Enfin, dans un milieu fortement hétérogène en concentration et température (chambre de combustion), il faudrait également envisager la construction d'arbres par concentration et température. Dit autrement, nous remarquons que selon le milieu considéré, la présente proposition nécessite d'être questionnée. Nous rappelons qu'il reste praticable de n'utiliser qu'un seul arbre. Mais si nous nous trouvons loin des conditions thermodynamiques pour lesquelles l'arbre a été précalculé, un nombre important de transitions nulles pourrait survenir. Ainsi, pour d'autres applications, un compromis entre la taille mémoire et le temps de résolution de l'algorithme de Monte Carlo sera à travailler.

3.4.2.2 Nombre de transitions nulles : comparaison avec la méthode de Galtier

Comme le majorant n'en est plus un dans la configuration hétérogène, quantifier les écarts entre les raies d'absorption et leur majorant ainsi que le coefficient d'absorption et son majorant n'a

pas vraiment de sens. Celui-ci est ajusté de manière empirique pour éviter les évènements où la probabilité d'absorption est supérieure à l'unité. Cependant, nous donnons un ordre de grandeur du nombre moyen de transitions nulles par réalisation \bar{N}_{tn} , et de collisions nulles \bar{N}_{cn} . Pour 100 000 réalisations et avec 270 000 raies spectrales, nous obtenons :

$$\begin{cases} \bar{N}_{\text{cn}} = 5,101 \\ \bar{N}_{\text{tn}} = 5,133. \end{cases} \quad (3.24)$$

L'introduction de l'échantillonnage des transitions n'entraîne pas significativement plus d'évènements fictifs. En moyenne, il arrive environ cinq transitions nulles par réalisation dans une configuration hétérogène. Ce chiffre est à comparer avec le cas homogène où seulement trois transitions nulles arrivent en moyenne. Pour cela, nous avons fixé un majorant supérieur à quatre fois $\zeta = 4$, le coefficient d'absorption : $\hat{k}_{a,\nu} = \zeta k_{a,\nu}$. Pour un million de réalisations, nous n'avons pas rencontré d'évènements de probabilités supérieures à un.

Pour conclure cette section, nous comparons notre méthode avec celle de Mathieu Galtier en milieu hétérogène. Sans en dire davantage (cela sera l'objet du chapitre suivant), deux flux intégrés au sommet de l'atmosphère sur une colonne atmosphérique de type MLS sont comparés. La configuration comprend les isotopes principaux de CO_2 , O_3 et H_2O et ont un profil de Voigt. Les résultats sont donnés sur la Tab. 3.1. Nous comparons nos résultats à une méthode déterministe qui sera développée en détail dans le chapitre suivant : le flux de référence au sommet de l'atmosphère est de $293,2 \text{ W.m}^{-2}$.

Méthode	Monte Carlo estimation	N_{tn}	ζ
Galtier	$291,22 \pm 1,78$	1 630 180	10^2
Arbre	$294,50 \pm 1,79$	20 887	4

TABLE 3.1 – Comparaison du nombre de transitions nulles N_{tn} entre l'arbre et la méthode de Galtier. Ce nombre est fortement dépendant de ζ qui assure aucune probabilité supérieure à un. Nous remarquons que les deux méthodes donne une estimation du flux à la même barre d'erreur pour un même nombre de réalisation (ici 4 000).

Bien des points sont à souligner. Tout d'abord, notons que les deux méthodes donnent la même variance sur leurs estimations. C'est ce qui a été annoncé et que nous constatons : quel que soit le jeu de probabilité, celui-ci n'influe pas sur la variance mais sur le temps de calcul. Avec notre méthode, il nous faut appliquer un facteur quatre sur le majorant pour respecter la condition que la probabilité d'absorption soit inférieure ou égale à un. Avec celle de Mathieu Galtier, le facteur est bien plus conséquent, de l'ordre de 10^2 . Sans un facteur aussi imposant, le critère $\hat{k}_{a,\nu} P_i \geq h_{a,\nu,i}$ n'est pas respecté même pour seulement 4 000 réalisations. Du fait d'une majoration si importante, le nombre de transitions nulles est très élevé : il y en a plus de $1630180/4000 \approx 407,5$ en moyenne par nombre de réalisations. Contrairement à notre méthode qui n'en donne que $20887/4000 \approx 5$ (nous avons bien environ cinq transitions nulles en moyenne comme ce que nous avons annoncé).

3.5 Résumé du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons proposé une stratégie pour l'échantillonnage des transitions basée sur l'utilisation d'un arbre pour partitionner les raies. Bien qu'au stade exploratoire, cette stratégie s'est révélée efficace pour fournir un majorant du spectre d'absorption et échantillonner les raies spectrales dans une stratégie d'échantillonnage par importance pour des conditions thermodynamiques fixées. Et nous avons montré que notre proposition pouvait être utilisée en milieu hétérogène avec un nombre de transitions nulles moyen par transition très faible (moins de 10).

Cette méthode nous permet de capter la complexité spectrale des transitions en stockant des données dans un arbre binaire, où les transitions sont regroupées par nœud : d'un nœud originel

(nommé nœud racine) contenant toutes les transitions, celui-ci est divisé en deux autres et ainsi de suite jusqu'à obtenir une transition par nœud élémentaire appelé feuille. Pratiquement, pour une condition thermodynamique, nous calculons un majorant du coefficient d'absorption à chaque niveau de l'arbre, c'est-à-dire pour chaque nœud. Jusqu'au nœud racine qui stocke le majorant global du coefficient d'absorption. Pour échantillonner une transition, connaissant une fréquence, nous partons de la racine et nous descendons dans l'arbre pour aller sélectionner une transition dans une des feuilles qui compte le plus eu égard à la fréquence d'intérêt. Pour différentes conditions thermodynamiques, un arbre est construit par pression et la totalité de notre domaine d'échantillonnage est représenté par interpolation. Cette méthode s'est avérée parfaitement opérationnelle en atmosphère terrestre comme nous le montrerons dans les résultats du chapitre suivant.

Néanmoins, nous soulignerons deux limitations de la présente proposition. Premièrement, pour un grand nombre de transitions, la taille mémoire devient très importante. Il faut soit adapter la méthode pour stocker moins d'informations, soit mettre en place des stratégies de gestion d'un grand ensemble de données. Deuxièmement, notre proposition respecte les critères énoncés en introduction uniquement en configurations homogènes. En milieu hétérogène, d'autres pistes restent à explorer, notamment lorsque le milieu devient fortement hétérogène. Pour optimiser le temps de calcul, il faut alors partitionner les données spatialement pour avoir des majorants locaux (stratégie employée pour les nuages). L'exploration conjointe d'une grille de partitionnement fréquentielle et spatiale reste un sujet de recherche ouvert.

Chapitre 4

Estimation du forçage radiatif terrestre intégré sur une période climatique

Sommaire

4.1 Introduction	117
4.2 Utilisation de données climatiques	120
4.3 Validation sur des profils atmosphériques uniques	121
4.3.1 Présentation de profils atmosphériques typiques	122
4.3.2 Validation de calculs de luminance	123
4.3.3 Validation de calculs de luminance intégrée sur les directions avec un sol réfléchissant	124
4.3.4 Validation de calculs de flux sur des profils typiques	125
4.3.5 Sur l'effet des nuages : validation de calculs de flux	126
4.4 Estimation à l'échelle globale	127
4.4.1 Flux moyen et forçage radiatif du CO ₂	127
4.4.2 Invariance des temps de calculs aux domaines d'intégrations	128
4.5 Sensibilité paramétrique et grandeurs climatiques	129
4.5.1 Forçage du CO ₂ sur un profil atmosphérique	129
4.5.2 Forçage du CO ₂ , CH ₄ , H ₂ O intégrés sur tout le globe pendant une période climatique	131
4.5.3 Invariance des temps de calculs des sensibilités aux domaines d'intégrations	131

4.1 Introduction

Depuis le début du XX^e siècle, il est acté que les gaz à effet de serre (GES) tels H₂O, CO₂, CH₄ influencent le climat terrestre. Ainsi en 1896, Arrhenius a montré qu'un doublement de la concentration de dioxyde de carbone dans l'atmosphère entraîne en moyenne une élévation des températures de 4K. Dans les années 1960-1970, des estimations plus rigoureuses ont été effectuées [Manabe and Wetherald, 1975, Manabe and Stouffer, 1980, Manabe and Wetherald, 1967, Council, 1979] et elles confirment ces ordres de grandeur. Par ailleurs, depuis le début de l'ère industrielle (1850) jusqu'à aujourd'hui, l'activité humaine a initié la prolifération de moyens de production avec comme conséquence directe l'émission de quantité de GES. Certains (CO₂, CH₄) sont émis en proportion telle que les mécanismes de la biosphère ne peuvent pas contribuer pleinement à leur régulation et leur augmentation est croissante depuis 170 ans dans le système atmosphère/océan. La causalité entre l'augmentation des températures moyennes terrestres et la quantité de GES a impulsé des dynamiques de recherches très actives au sein de la communauté scientifique climatique. Les actions

humaines étant le principal facteur de ces changements [IPCC, 2021], les sphères politiques, mesurant les conséquences sur le long terme, n'ont d'unique choix que de se fier aux climatologues pour prendre des décisions cohérentes. Les climatologues se doivent alors de fournir des modèles robustes de prédictions climatiques pour se prononcer sur les répercussions du changement climatique d'origine anthropique. Tout un travail d'intercomparaisons et de validations est engagé au sein de divers groupes de recherches climatiques pour s'assurer de la fiabilité des prédictions.

Un élément de confiance provient de la capacité des modèles de climat à simuler les variations observées de températures passées (courbe noire sur la Fig. 4.1). Les estimations de l'élévation de température par les différents modèles varient cependant typiquement d'un facteur 2 entre les modèles les moins et les plus alarmistes du fait d'hypothèses de modélisations différentes. Malgré cette dispersion quantitative, tous les modèles prédisent un réchauffement. Cette cohérence et la compréhension des mécanismes impliqués sont la primordiale source de confiance dans les estimations actuelles.

En physique climatique, les sources radiatives ont un effet majeur sur les températures. Il y a une contribution du rayonnement solaire (dans le spectre visible, environ 40% et aussi dans l'ultraviolet et l'infrarouge) qui fluctue selon la saison, la latitude, la journée et qui crée une circulation atmosphérique par chauffage de la surface et de l'atmosphère. Il y a aussi une contribution radiative de toutes les molécules et particules (gouttes d'eau, cristaux, aérosols) présentes dans l'atmosphère qui émettent du rayonnement du fait de leurs températures (principalement dans le spectre infrarouge dit thermique). Le but de notre étude est l'estimation de grandeurs radiatives intégrées au sommet de l'atmosphère par la méthode de Monte Carlo en vue de fournir des résultats de référence à la communauté climatique. En effet, les phénomènes radiatifs impactent directement le climat et sont une cause majeure du changement climatique. Par exemple, des variations de flux infrarouge de l'ordre de 1 W.m^{-2} au sommet de l'atmosphère (sans que le système ne réponde à ce changement en termes de composition atmosphérique) entraînent des élévations de température de l'ordre de 1K. Nous comprenons alors l'enjeu de pouvoir calculer précisément ces grandeurs et les impacts des différents phénomènes qui modifient les flux radiatifs.

Dans notre étude, nous nous focalisons sur l'estimation du forçage radiatif des gaz à effet de serre, c'est-à-dire sur les variations de flux au sommet de l'atmosphère causées par le seul changement de la concentration d'un gaz à effet de serre (CO_2 , CH_4). En particulier, nous considérerons des variations de flux moyennées sur toute la Terre pendant une période temporelle donnée. Pourquoi avoir besoin spécifiquement de la notion de forçage ? Le forçage radiatif permet de scinder la question climatique en deux car il est complexe de diagnostiquer le changement de température en fonction des GES. En effet, pour un même scénario de GES imposés tel que CO_2 et CH_4 , différents modèles vont produire des histoires d'évolution différentes pour la vapeur d'eau, la composition nuageuse, l'albédo de surface, etc. Donc, au-delà des différences de modélisation du transfert radiatif, ces évolutions différentes du système atmosphérique vont induire des estimations de température globale différentes (voir le premier graphique de la Fig. 4.1). Quand pour un scénario donné, nous observons des températures différentes pour plusieurs modèles, ces différences sont-elles dues à l'histoire d'évolution de la composition atmosphérique ou alors à la résolution physique du rayonnement ? Le forçage radiatif questionne la partie radiative. Mais en faisant exister ce concept de forçage radiatif, nous pouvons aller plus loin et même comparer des résultats de simulation avec des scénarios qui peuvent partiellement différer (voir le second graphique de la Fig. 4.1) : penser en terme de forçage radiatif permet alors de focaliser l'analyse sur la réponse du système atmosphérique. Le calcul des forçages est donc un vrai enjeu pour la communauté climatique. C'est l'objet de nombreux projets notamment RFMIP *Radiative Forcing Model Intercomparison Project* [Pincus et al., 2016, Pincus et al., 2020, Andrews et al., 2012, Myhre et al., 2014, Shindell et al., 2013]. Dans ce contexte, nous proposons pour la première fois un calcul de référence des forçages radiatifs par la méthode de Monte Carlo. Nous expliciterons tout d'abord la nature des données climatiques nécessaires au calcul de grandeurs radiatives en atmosphère terrestre. Ces données sont issues de modèles de circulation générale ou

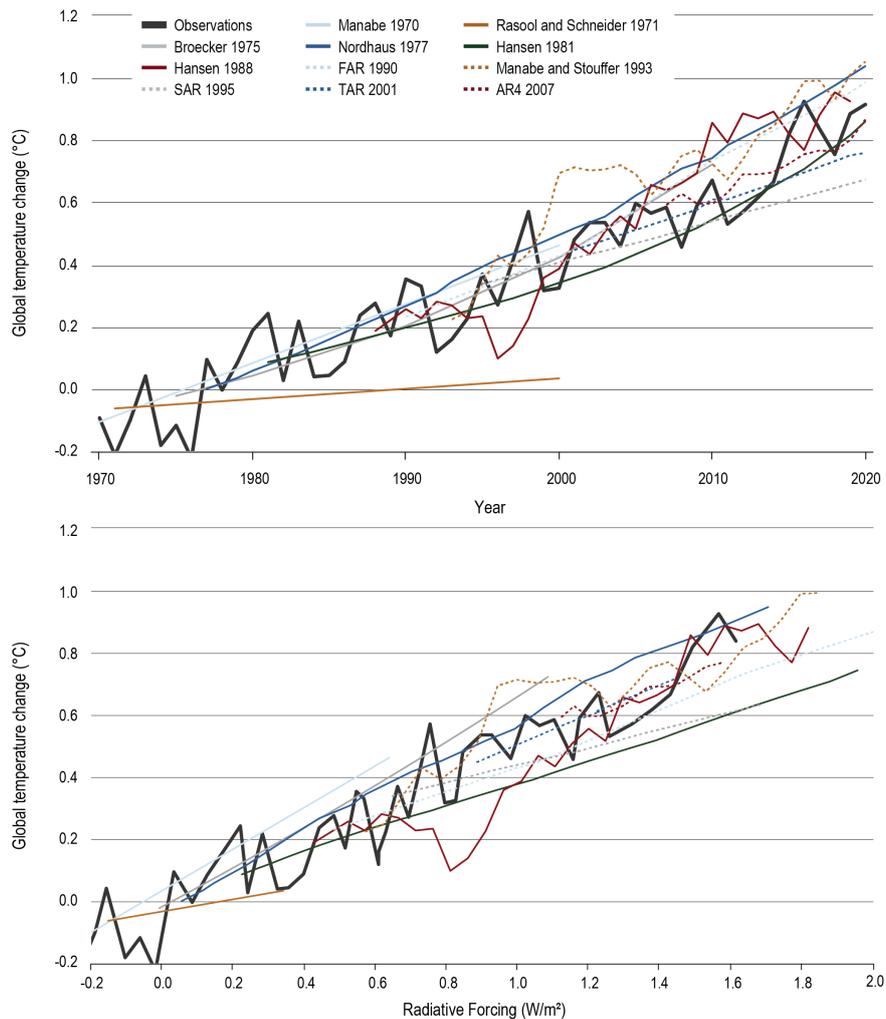


FIGURE 4.1 – Évolution du changement global des températures sur la période 1970–2020 (figure du haut) et en fonction du forçage radiatif (celle du bas) issue du sixième rapport du GIEC [IPCC, 2021]. Différents auteurs proposent des approches différentes à la fois de modélisation mais aussi d’histoire d’évolution de la concentration des GES (sur les courbes en couleurs et pointillées). Les observations sont représentées sur la courbe en noir.

GCM (*Global Circulation Model*) en anglais. Pour estimer un flux moyen intégré sur toute la Terre et pendant une longue période climatique il nous faudra les données thermodynamiques (pression, température, concentration moléculaire, ...) en chaque position de la Terre et pour chaque temps.

Dans les chapitres précédents, nous avons énoncé les différents éléments méthodologiques de cette thèse pour estimer statistiquement des grandeurs radiatives. Plus précisément, la méthode de Monte Carlo intégrale appliquée au transfert radiatif permet de visiter un espace de chemin où les événements d’absorption et de diffusion sont traités de manière statistique. Pour l’absorption, la faisabilité d’un couplage avec la spectroscopie des gaz a été démontrée et se traduit par l’échantillonnage d’une seule raie spectrale : il n’y a plus besoin de calculer le coefficient d’absorption. Le chapitre précédent a proposé une méthode d’échantillonnage de ces transitions en atmosphère terrestre. Ici, nous en présenterons les résultats. Par ailleurs, nous montrerons que notre méthode permet d’estimer des luminances, au sommet de l’atmosphère, au sol, tout comme en n’importe quelle position et direction dans notre atmosphère et ce en de multiples configurations. Ainsi, nous donnerons d’abord des comparaisons d’estimations de luminance avec des émissivités de sol variées, des estimations de flux sur des profils atmosphériques en surface ou au sommet de l’atmosphère ou encore avec et sans le continuum de vapeur d’eau. Nous discuterons aussi de l’effet de nuages hauts (de type cirrus) dans le domaine de l’infrarouge thermique. Bien que notre sujet soit énoncé en termes de forçage radiatif,

notre méthode est praticable quelle que soit la grandeur radiative à estimer.

À partir de ces validations, nous montrerons l'efficacité de Monte Carlo pour aller estimer des flux au sommet de l'atmosphère intégrés sur le globe pendant une période temporelle donnée. De plus, nous montrerons une propriété d'invariance annoncée au chapitre introductif de cette thèse : pour une même précision de notre estimateur, le temps de calcul sera le même pour l'estimation de flux à un temps, une position et sur un domaine fréquentiel restreint que pour estimer un flux moyen sur tout l'infrarouge thermique, sur toute la Terre et pendant une longue période temporelle. Le forçage radiatif sera alors obtenu comme la différence entre deux calculs de flux effectués pour deux champs de concentration de gaz à effet de serre différents.

Finalement, dans une dernière section, nous présenterons un calcul de sensibilité de flux moyen à un paramètre faisant varier la concentration d'un gaz à effet de serre. Il s'agit de résultats de sensibilités issus de la thèse en cours de Nada Mourtaday. Similairement aux calculs de flux moyen, nous montrerons que nous obtenons aussi une insensibilité au temps de calcul pour les sensibilités.

4.2 Utilisation de données climatiques

Le rayonnement infrarouge sortant au sommet de l'atmosphère dépend intrinsèquement des propriétés thermodynamiques du milieu, c'est-à-dire de la pression, de la température et de la concentration des espèces (gazeuses, liquides, ...). Ces paramètres seront utilisés en tant que données d'entrée de notre modèle et serviront à calculer les sections efficaces d'absorption et de diffusion dans notre résolution radiative. Nous donnons très brièvement les ordres de grandeurs de ces paramètres. La pression décroît quasi exponentiellement dans l'atmosphère terrestre. Mis à part son effet sur la densité, du fait du changement d'ordre de grandeur de la pression, les raies spectrales d'absorption seront plus piquées en fréquence en haute altitude que vers le sol. Les propriétés radiatives d'absorption par les gaz seront très dépendantes de ce paramètre. La température quant à elle varie selon les différentes régions de l'atmosphère. Du sol jusqu'à 10-15km, elle décroît presque linéairement. Puis, de 10-15km à 50km, elle augmente de façon significative. Cela est dû au fait que la troposphère est en grande partie chauffée par le rayonnement thermique depuis la surface, elle-même chauffée par le rayonnement solaire, ainsi qu'à la forte présence d'ozone qui absorbe le rayonnement UV. Cette caractéristique est nommée inversion. De 50 km à 85 km, la température décroît et atteint les températures les plus faibles. Les températures atmosphériques varient typiquement de 200 à 300 kelvin. Dans le bilan radiatif, les contributions énergétiques radiatives sont caractérisées par la température locale de leurs lieux d'émission. Avoir une représentation des variations de la température est donc primordiale. Par rapport à la concentration des gaz, nous supposons que la concentration de CO₂ ou de CH₄ peut être approximée comme constante sur la verticale (en réalité, la concentration de CO₂ varie de l'ordre de quelques pour cent sur la verticale).

Pour obtenir les données thermodynamiques détaillées terrestres en tout point du globe et pendant une période climatique, les climatologues ont mis au point des modèles pour traiter la circulation générale de l'atmosphère : les GCM. Ils utilisent des méthodes en différences et volumes finis (généralement) séparant une partie dite "dynamique" dans laquelle sont résolues, sur un maillage 3D de la sphère, les équations de la mécanique des fluides géophysiques (version approchée des équations de Navier-Stokes) et une partie dite "physique" pour la modélisation d'autres physiques (transfert radiatif, paramétrisation de la convection, du mélange turbulent, les nuages ...). Les sorties de GCM nous fournissent des données discrétisées en latitude, longitude et sur la verticale d'une multitude de paramètres. Une représentation du GCM du LMD [Hourdin et al., 2006] est illustrée sur la Fig. 4.2.

Pratiquement, dans notre cas d'étude, nous utiliserons des sorties de ce GCM ainsi que des profils typiques issus d'autres simulations qui nous fourniront des données de pression, de température, de concentration d'espèces moléculaires, de quantité d'eau liquide dans chacune des mailles ainsi que

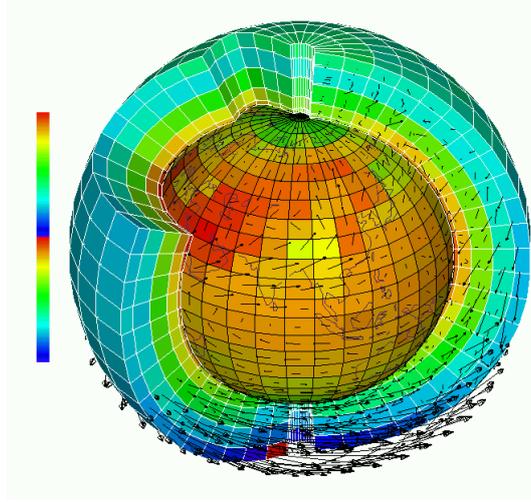


FIGURE 4.2 – Représentation d'une atmosphère discrétisée en mailles pour des simulations GCM

des données d'émissivité de surface.

La prise en main de données à l'échelle de la Terre avec des mesures raffinées par pas de temps (typiquement de l'ordre de l'heure) pendant une centaine d'années à un coût mémoire important. Grâce à l'utilisation de la méthode de Monte Carlo nous n'aurons cependant pas besoin d'avoir à charger toutes ces données en mémoire mais uniquement une fraction de celles-ci. Pour être explicite revenons à l'expression du flux moyen intégré sur toute la Terre :

$$\bar{\phi} = \int_{\Delta t} p_{\mathcal{T}}(t) dt \int_{TOA} p_S(\mathbf{x}) dS(\mathbf{x}) \int_0^{+\infty} p_{\mathcal{N}}(\nu) d\nu \int_{2\pi} p_U(\mathbf{u}) d\mathbf{u} \sigma T_{max}^4 \frac{L_{\nu}(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t)}{L_{\nu}^{eq}(T_{max})}. \quad (4.1)$$

Il a été établi au Chap. 2 que cette expression est une espérance, $\bar{\phi} = \mathbb{E}(W)$: nous pouvons estimer cette quantité en faisant la moyenne d'un grand nombre de réalisations de la variable aléatoire W .

$$W = \sigma T_{max}^4 \frac{L_{\mathcal{N}}(\mathbf{X}, \mathbf{U}, \mathcal{T})}{L_{\mathcal{N}}^{eq}(T_{max})}. \quad (4.2)$$

Pratiquement, il suffit d'échantillonner un temps selon $p_{\mathcal{T}}(t)$, une position selon $p_S(\mathbf{x})$, une fréquence selon $p_{\mathcal{N}}(\nu)$ et une direction selon $p_U(\mathbf{u})$. Ces valeurs donnent une réalisation de la variable aléatoire W sous réserve de connaître la luminance. En faisant la moyenne de ces points sur un nombre n de réalisations, nous obtenons une estimation du flux moyen avec une variance associée. Nous traiterons uniquement certaines configurations : si nous faisons n réalisations par Monte Carlo, cela se traduira par le tirage de seulement n profils atmosphériques, chaque profil étant défini à un temps et une position. En définitive, pour une estimation du forçage radiatif par Monte Carlo pendant une période de un mois ou de cent ans, nous chargerons la même quantité de données : seulement n profils. Ainsi, avant d'effectuer l'algorithme de Monte Carlo, nous procéderons à l'extraction de ces n profils en sortie des GCM. Typiquement, l'ordre de grandeur de n est de 10^5 .

4.3 Validation sur des profils atmosphériques uniques

Avant d'englober toute la complexité de la Terre et les variations temporelles, nous allons uniquement nous focaliser sur quelques profils atmosphériques. Par profil, nous entendons une colonne verticale d'atmosphère prise à un temps donné et qui sera considérée comme infinie et homogène horizontalement. Nous allons prendre des profils bien connus de la littérature qui servent pour la comparaison de codes radiatifs.

Pour l'instant, notre démarche consiste à valider différentes estimations de grandeurs radiatives avec une méthode numérique de type déterministe. Pour cela, nous utilisons le code HR_PPart¹. Il permet de réaliser des simulations de transfert radiatif à très haute résolution spectrale, c'est-à-dire avec une résolution spectrale bien inférieure à la largeur typique des raies d'absorption à pression et température "courantes" (de l'ordre des largeurs des raies à très faible pression, en haute altitude sur Terre). Le transfert radiatif est entièrement résolu fréquence par fréquence, d'où des temps de calcul importants. Le transfert radiatif est résolu de façon semi-analytique dans le cadre d'un modèle atmosphérique "ciel clair", où seule l'absorption et l'émission de rayonnement infrarouge thermique sont prises en compte. Les données d'entrée sont constituées de l'ensemble des spectres d'absorption à haute résolution spectrale, pour l'ensemble des niveaux atmosphériques décrivant le profil atmosphérique. Ces spectres ont été produits à l'aide du code Kspectrum². Par ailleurs le code HR_PPart a été soumis à des validations rigoureuses avec le code 4A [Scott and Chedin, 1981].

4.3.1 Présentation de profils atmosphériques typiques

Dans la littérature, nous retrouvons des profils atmosphériques 1D caractéristiques de différentes régions terrestres. Nous nous focaliserons sur cinq profils [Ellingson et al., 1991] : deux correspondent à des latitudes moyennes en été MLS (Mid Latitude Summer) et en hiver MLW (Mid Latitude Winter) ; deux autres caractériseront l'Arctique en été SAS (Sub Arctical Summer) et en hiver SAW (Sub Arctical Winter). Le dernier profil décrira les phénomènes tropicaux TRO (Tropical). Chaque profil est décrit par un maillage vertical sur 65 niveaux avec des données d'altitude, de pression, de température, et de concentration du gaz. Pour définir le champ complet, nous effectuons une interpolation linéaire entre les mailles.

La température et la pression sont représentées pour chaque profil sur la Fig. 4.3. Les données

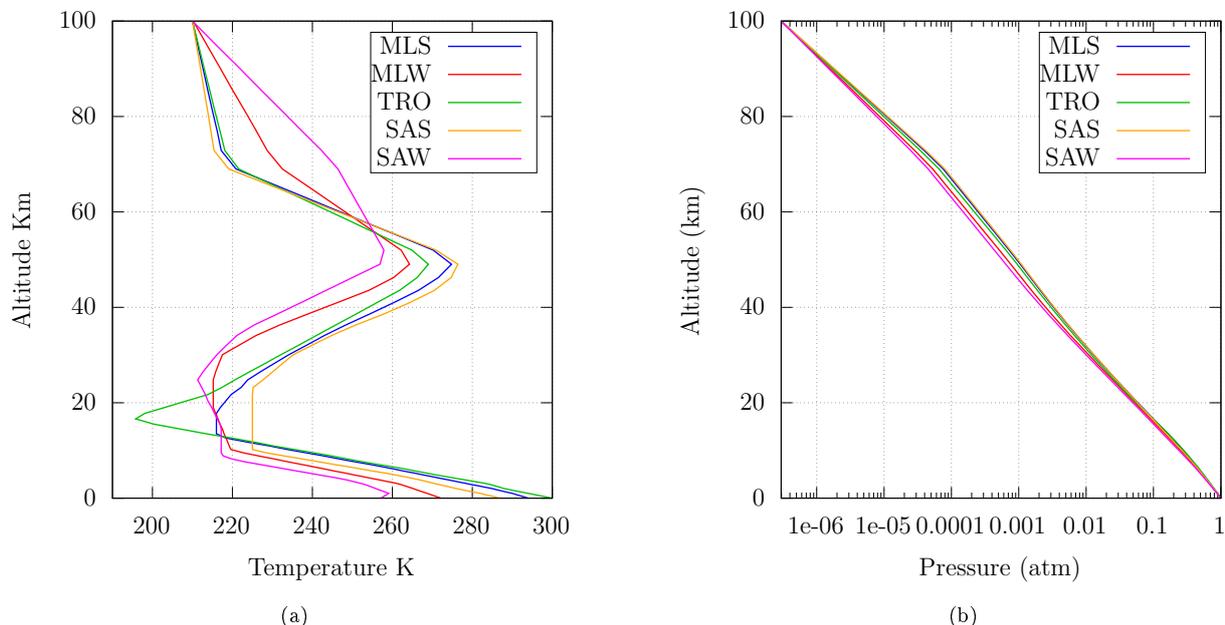


FIGURE 4.3 – Illustration des variations de température et de pression pour des profils atmosphériques typiques

que nous utilisons sont en adéquation avec les représentations physiques que nous avons décrites précédemment. Globalement, pour tous les profils, la température diminue puis réaugmente jusqu'à 50km d'altitude. Quant à la pression, elle diminue en exponentielle (si la température est constante) et suit des variations linéaires en fonction du logarithme comme représenté sur la figure Fig. 4.3b.

1. https://www.meso-star.com/projects/art/hr_ppart.html
 2. <https://www.meso-star.com/projects/art/kspectrum.html>

De même, nous pouvons représenter les variations de concentration de H_2O et de O_3 en fonction de l'altitude (Fig. 4.4). La concentration de vapeur d'eau est très importante proche du sol et l'ozone

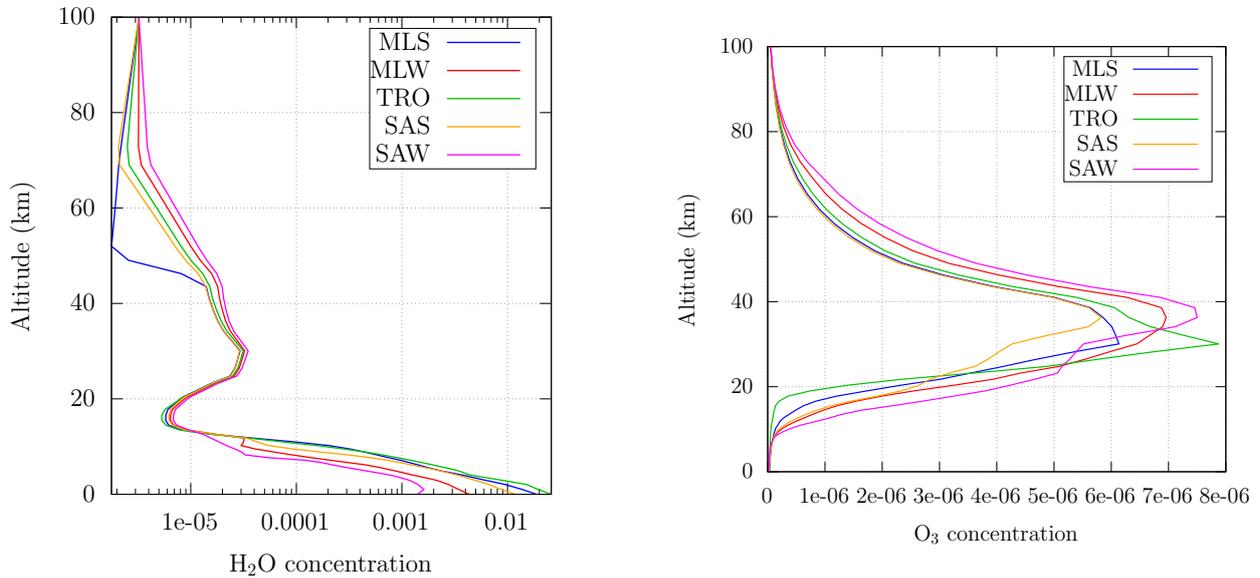


FIGURE 4.4 – Illustration des variations du champ d' H_2O et de O_3 en fonction de l'altitude pour des profils atmosphériques typiques

très présent à 35km.

4.3.2 Validation de calculs de luminance

Une première validation Dans un premier temps, nous cherchons à valider une luminance monochromatique au sommet de l'atmosphère sur un unique profil (MLS) dans la direction verticale. Pour l'instant le sol est considéré comme un corps noir (il n'y a pas de réflexion du rayonnement descendant). Ainsi il s'agit juste de calculer l'émission thermique le long d'une ligne de visée. Nous prenons en compte uniquement les isotopes principaux de CO_2 , H_2O et de O_3 . La concentration de dioxyde de carbone est fixée à l'ère pré-industrielle $\chi_{\text{CO}_2} = 2,87 \times 10^{-4}$. Pour l'instant, le continuum de vapeur d'eau n'est pas présent.

Pour deux valeurs fréquentielles, nous estimons la luminance à partir de notre proposition par Monte Carlo et par la méthode déterministe (Tab. 4.1). Les deux fréquences choisies 359,49 et 769,62 correspondent au domaine fréquentiel de H_2O et de CO_2 respectivement.

Wavenumber	HR_PPart	Monte Carlo estimation
359,49	$8,3676 \times 10^{-2}$	$8,3604 \times 10^{-2} \pm 1,72 \times 10^{-4}$
769,62	$1,2450 \times 10^{-1}$	$1,2479 \times 10^{-1} \pm 2,89 \times 10^{-4}$

TABLE 4.1 – Comparaison de luminance obtenue avec notre code Monte Carlo et l'approche déterministe du code HR_PPart pour différentes fréquences.

Les estimations Monte Carlo sont en accord avec l'approche déterministe. A noter que l'écart-type affiché dans tous nos résultats représente un écart à un sigma, c'est-à-dire que nous avons 68,27% de chance que notre estimation soit compris dans cette intervalle et 99,73% de chance à trois fois cet intervalle (voir Chap. 1).

Validation de calculs de luminance avec continuum Le tableau précédent validant notre méthode, nous présentons sur la figure Fig. 4.5 une estimation de la luminance en fonction de la

fréquence. La configuration est similaire à la précédente, sauf que nous avons effectué deux calculs de luminance pour chaque fréquence : l'un avec le continuum de vapeur d'eau et l'autre sans. Nous rappelons que le continuum de vapeur d'eau est ajouté à la plupart des estimations radiatives car la description des profils de raies est mal modélisée loin des centres de raies. Dans notre approche Monte Carlo et dans HR_PPart, le continuum est calculé à l'aide d'une routine produite par AER (voir le Chap. 2 pour les informations sur la modélisation du continuum).

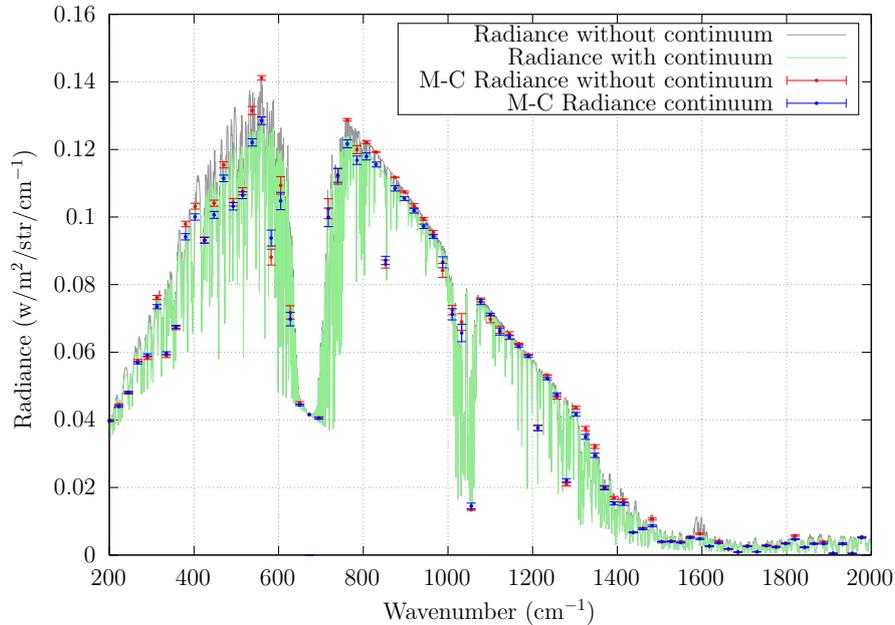


FIGURE 4.5 – Comparaison de luminance à 17km d'altitude obtenue avec notre code Monte Carlo et l'approche déterministe sur un profil MLS. Les estimations Monte Carlo sont représentées en rouge sans le continuum et en bleu avec.

La prise en compte du continuum fait décroître la luminance car l'épaisseur optique augmente. L'impact de celui-ci est d'autant plus fort là où le nombre de transitions de H_2O est importante (par exemple dans l'intervalle fréquentiel $[400 \text{ cm}^{-1}; 600 \text{ cm}^{-1}]$). Les estimations à une fréquence par Monte Carlo de la luminance avec et sans continuum donnent des intervalles de confiance englobant les valeurs déterministes. Par ailleurs, nous relevons sur cette figure la contribution du CO_2 entre $[650 \text{ cm}^{-1}; 750 \text{ cm}^{-1}]$ ainsi que celle de l' O_3 vers 1100 cm^{-1} .

4.3.3 Validation de calculs de luminance intégrée sur les directions avec un sol réfléchissant

Comme précédemment, nous pouvons reprendre une démarche de validation similaire en considérant toujours un profil MLS. Nous nous focaliserons cette fois sur une luminance au sommet de l'atmosphère intégrée sur l'hémisphère sortant de l'atmosphère. Par ailleurs, le sol ne sera plus considéré comme un corps noir : les photons atteignant le sol pouvant être réfléchis par celui-ci selon une BDRF distribuée en cosinus et caractérisée par son émissivité ϵ . Pour deux fréquences et pour différentes valeurs de cette émissivité, nous comparons la luminance intégrée hémisphériquement avec Monte Carlo et le code HR_PPart (voir Tab. 4.2).

Les résultats démontrent que les estimations Monte Carlo correspondent à la solution déterministe aux barres d'erreur près. Nous constatons que plus l'émissivité ϵ du sol est faible et plus la luminance intégrée angulairement est faible. En effet, la luminance intégrée ascendante au sommet de l'atmosphère est la somme de plusieurs contributions :

1. l'émission du sol, filtrée au travers de l'atmosphère,

	$\nu = 800 \text{ cm}^{-1}$		$\nu = 1\,200 \text{ cm}^{-1}$	
	HR_PPart	MC	HR_PPart	MC
$\epsilon = 1$	$3,4763 \times 10^{-1}$	$3,4758 \times 10^{-1} \pm 1,11 \times 10^{-4}$	$1,7717 \times 10^{-1}$	$1,7726 \times 10^{-1} \pm 2,35 \times 10^{-5}$
$\epsilon = 0,8$	$3,2377 \times 10^{-1}$	$3,2375 \times 10^{-1} \pm 1,65 \times 10^{-4}$	$1,5401 \times 10^{-1}$	$1,5390 \times 10^{-1} \pm 9,41 \times 10^{-5}$
$\epsilon = 0,5$	$2,8797 \times 10^{-1}$	$2,8771 \times 10^{-1} \pm 4,21 \times 10^{-4}$	$1,1926 \times 10^{-1}$	$1,1929 \times 10^{-1} \pm 1,27 \times 10^{-4}$
$\epsilon = 0,3$	$2,6410 \times 10^{-1}$	$2,6388 \times 10^{-1} \pm 4,57 \times 10^{-4}$	$9,6094 \times 10^{-2}$	$9,6394 \times 10^{-2} \pm 1,34 \times 10^{-4}$

TABLE 4.2 – Comparaison de luminance intégrée angulairement au sommet de l’atmosphère en $\text{W}/\text{m}^2/\text{cm}^{-1}$ obtenue avec le code HR_PPart et l’algorithme de Monte Carlo pour différentes valeurs de l’émissivité du sol. Les luminances intégrées sont calculées pour un profil MLS dont les gaz absorbants sont H_2O , CO_2 et de O_3 .

2. la composante émise vers le haut par toute la colonne de gaz,
3. la composante émise par la colonne de gaz vers le bas, réfléchiée par le sol, et filtrée par l’atmosphère dans un nouveau trajet ascendant.

La réflectivité du sol n’affecte pas la composante 2. Plus le sol est noir, plus la composante 1 est importante, mais plus la composante 3 est faible. Ce qu’on voit en abaissant l’émissivité graduellement, c’est surtout la diminution de la composante 1. Par ailleurs, si la longueur d’onde considérée correspond à une épaisseur optique plus faible, l’effet de l’émissivité n’en sera que plus conséquent.

Aussi, plus l’émissivité du sol est faible et plus l’incertitude sur l’estimation statistique de notre grandeur est importante. Une première interprétation provient de la variabilité des poids retenus pour effectuer la moyenne statistique. Si l’émissivité est de 1, les photons s’arrêtent obligatoirement et le poids associé sera la luminance à la température du sol. En revanche, plus l’émissivité est faible et plus les photons ont une grande probabilité d’être réfléchis sur le sol et de continuer leur chemin : autrement dit plus grande sera la probabilité de ramener des poids variables.

4.3.4 Validation de calculs de flux sur des profils typiques

Le calcul déterministe de la luminance ou de la luminance intégrée sur les directions dans une approche déterministe est assez simple dans une configuration monochromatique et sans diffusion. C’est l’intégration fréquentielle qui entraîne le plus de complications. Pour chaque fréquence, les propriétés spectrales varient fortement et le coefficient d’absorption se doit d’être connu pour chacune d’entre elles. Usuellement, les méthodes déterministes se voient dans l’obligation d’utiliser une discrétisation fréquentielle extrêmement raffinée pour capter toutes les variations des raies spectrales. Comme en haute atmosphère les raies sont très piquées, il est courant d’utiliser des discrétisations de l’ordre de 10^{-4}cm^{-1} , ce qui prend un temps considérable de calcul.

Pour calculer un flux en W/m^2 par les méthodes déterministes en partant de zéro, il faut procéder en deux étapes. La première consiste à calculer le coefficient d’absorption pour différentes altitudes et ce à différentes fréquences. Cette étape peut prendre des dizaines d’heures sur un ordinateur d’une dizaine de cœurs. Ensuite, le transfert radiatif est résolu pour chacune de ces fréquences et l’intégration spectrale rajoute encore du temps de résolution (4 ou 5 heures de calcul pour le transfert une fois que les spectres sont connus). Cette procédure coûteuse est nécessaire à chaque fois que l’on veut faire un calcul de transfert sur un quelconque profil si nous voulons avoir une précision accrue. Néanmoins, il existe de nombreuses méthodes qui utilisent des tabulations où des spectres ont déjà été calculés sur des profils typiques. Ces méthodes sont beaucoup plus rapides mais se pose la question de la précision du résultat fourni sachant que nous faisons une interpolation de propriétés thermodynamiques (voir thèse de Yoann Tellier [Tellier, 2021]).

Sur le tableau 4.4, nous comparons des estimations de flux par Monte Carlo à celles fournies par HR_PPart sur les cinq profils typiques introduits précédemment. Pour confirmer la robustesse de notre approche, les validations ont porté sur des flux au sommet de l’atmosphère (TOA) ainsi qu’en surface (SFC). Les flux sont intégrés sur tout l’infrarouge thermique [100 cm^{-1} ; 2500 cm^{-1}].

L'atmosphère est constituée de H₂O, CO₂ et de O₃. Le continuum est ajouté à l'absorption pour la vapeur d'eau.

	$F^\uparrow(\text{TOA})$		$F^\downarrow(\text{SFC})$	
	HR_PPart	MC	HR_PPart	MC
MLS	282, 41	282, 49 ± 0, 28	345, 23	346, 17 ± 0, 38
MLW	231, 15	230, 92 ± 0, 19	219, 73	219, 21 ± 0, 34
SAS	264, 11	263, 67 ± 0, 24	296, 27	295, 67 ± 0, 38
SAW	199, 00	198, 73 ± 0, 13	168, 62	168, 07 ± 0, 28
TRO	291, 20	290, 82 ± 0, 30	392, 89	393, 95 ± 0, 36

TABLE 4.3 – Comparaison de flux atmosphériques en W/m² obtenus avec le code HR_PPart et l'algorithme de Monte Carlo. Chaque estimation a été obtenue pour 160 000 réalisations et les incertitudes numériques correspondent à l'écart-type associé au résultat de l'algorithme statistique. **Les temps de calcul sont tous compris entre une et deux minutes** (calculs effectués sur un ordinateur de bureau avec 12 cœurs à 2.60GHz).

Les résultats fournis prouvent que les estimations par Monte Carlo sont cohérents, à la barre d'erreur près, avec les valeurs obtenues par HR_PPart.

En plus d'obtenir des résultats compatibles avec celle d'une méthode "classique", les résultats obtenus par échantillonnage des transitions n'ont nécessité des temps de calculs que de l'ordre de la minute pour une précision au millième près. Ces résultats montrent la praticabilité d'effectuer des estimations Monte Carlo de grandeurs radiatives intégrées sur toutes les directions, toutes les fréquences dans une approche en raie-par-raie. De plus la prise en compte de la diffusion n'apporte aucune difficulté supplémentaire. C'est ce que nous montrons dans la section suivante où nous prenons en compte les effets de nuages de haute altitude dans l'infrarouge thermique.

4.3.5 Sur l'effet des nuages : validation de calculs de flux

Les nuages ont une grande influence sur le bilan énergétique radiatif. En effet, ils recouvrent approximativement la moitié du globe terrestre. Leurs effets sont très dépendants de la plage fréquentielle étudiée. Dans le visible, l'effet de leur absorption est faible, mais leur diffusion est très importante. Au contraire, dans l'infrarouge, l'absorption est prépondérante par rapport à la diffusion pour les nuages bas. Nous verrons que pour les nuages hauts dans l'infrarouge, la diffusion a un effet aussi important que l'absorption.

La principale complexité du calcul du transfert radiatif en atmosphère nuageuse provient de la dimension spatiale des nuages. Ceux-ci peuvent avoir des distributions de gouttes d'eau et de glace très complexes et varient fortement en fonction des latitudes/longitudes, de l'altitude et de la météorologie du jour considéré. De nombreuses études soulignent l'importance des effets 3D radiatifs des nuages [Villefranke et al., 2019]. Cependant, dans notre étude, nous nous focalisons sur l'effet des gaz et lorsque nous voudrions tester nos configurations en scènes nuageuses nous laisserons de côté ces effets 3D : les nuages seront des couches d'extension infinie.

Dans cette section, il s'agit de montrer la faisabilité de notre approche combinant raie-par-raie et diffusion. Pour cela, nous introduisons, dans un profil MLS, un nuage de haute altitude (cirrus) avec des propriétés optiques homogènes, situé entre deux altitudes comprises entre 9,858km et 12,179km. La fonction de phase utilisée est une fonction de phase d'Henye-Greenstein avec pour paramètre d'asymétrie $g = 0,8$. Nous comparons nos résultats à ceux simulés par le code Karine³ (*K-distribution Atmospheric Radiation & Infrared Net Exchanges*), code basé sur une approche en k-distributions et qui prend en compte la diffusion dans une approche Monte Carlo.

Cette convergence, entre deux codes de Monte Carlo différents, valide notre formulation en présence de particules diffusantes (ici des nuages). Cela signifie que nous pouvons faire des calculs

3. <https://www.meso-star.com/projects/art/karine.html>

$F^\uparrow(\text{TOA})$		$F^\downarrow(\text{SFC})$	
Karine	MC	Karine	MC
137, 74 ± 1, 2	140, 32 ± 0, 83	339, 36 ± 2	337, 179 ± 1, 32

TABLE 4.4 – Comparaison de flux atmosphériques en W/m^2 obtenus avec le code Karine et notre algorithme de Monte Carlo. Chaque estimation a été obtenue pour 10 000 réalisations et les incertitudes numériques correspondent à l'écart-type associé au résultat de l'algorithme statistique. La configuration est un profil MLS avec un nuage entre 9, 858km et 12, 179km avec comme valeur du coefficient d'absorption $k_a^c = 8 \times 10^{-4} \text{m}^{-1}$, $k_s^c = 2 \times 10^{-3} \text{m}^{-1}$ pour le coefficient de diffusion et le paramètre d'asymétrie est fixé à $g = 0, 8$ [Myhre et al., 2009].

de flux en combinant un échantillonnage statistique des transitions pour l'absorption gazeuse et l'échantillonnage statistique des chemins de multidiffusions.

4.4 Estimation à l'échelle globale

Notre méthode a démontré son efficacité sur l'estimation de flux pour des profils atmosphériques caractéristiques. La robustesse de Monte Carlo nous permet d'ajouter à notre précédente intégration une intégrale sur toute la Terre (l'ensemble des latitudes/longitudes) et pendant une période donnée.

Dans la pratique usuelle, sans Monte Carlo, il existe principalement deux approches permettant de définir cette information spatio-temporelle. La première consiste à résumer toute la variabilité spatiale et temporelle à une centaine de profils typiques. C'est l'approche qui a été retenue par le projet RFMIP [Pincus et al., 2020] qui propose une situation de référence afin de réaliser les calculs de forçages radiatifs en raie-par-raie. La seconde approche consiste à ne pas se limiter en nombre de profils. Il est donc inenvisageable de précalculer des spectres de coefficient d'absorption à haute résolution spectrale en toute position et à toute date en vue d'effectuer une intégration fréquentielle. Il faut alors utiliser un modèle spectral approché comme le modèle en K-distributions, et interpoler les coefficients k en question dans une base préétablie. Ces modèles approchés introduisent cependant des incertitudes difficiles à quantifier. De plus, des modifications éventuelles des bases de données spectroscopiques utilisées afin d'établir les tables de coefficients CK se traduisent par une nécessité de recalculer les tables en question. Cet enchaînement est lourd et coûteux en termes d'organisation et de temps de calcul.

Ce constat est à l'origine d'un des objectifs majeurs de cette thèse : proposer une méthode qui permette d'estimer des flux moyens avec la plus grande précision possible. Du fait de la possibilité d'utiliser un modèle en raie-par-raie, de ne faire aucune approximation sur la spectroscopie ni sur le transfert et d'avoir en plus une estimation de l'intervalle de confiance sur la résolution numérique, la proposition des Chap. 2 et Chap. 3 est tout à fait adaptée.

4.4.1 Flux moyen et forçage radiatif du CO_2

Notre objectif initial d'estimer le forçage radiatif dû à une augmentation de la concentration de CO_2 sur une période climatique peut donc maintenant être atteint : ce dernier est estimé comme la différence de flux obtenue après modification de la concentration en CO_2 . Le modèle numérique résolu pour l'estimation de ces flux consiste à utiliser une collection d'un grand nombre de profils atmosphériques (20 592 pour chaque date, toutes les six heures dans notre cas) afin de couvrir l'ensemble de la planète sur une période de dix ans. Comme précédemment, l'atmosphère est constituée de H_2O , CO_2 et O_3 . Le domaine d'intégration fréquentiel est l'infrarouge thermique [$100 \text{ cm}^{-1} : 2500 \text{ cm}^{-1}$]. La concentration en CO_2 est tout d'abord fixée à 280 ppmv pour tous les profils et à toutes les dates, ce qui permet d'obtenir une première valeur du flux moyen. Une seconde valeur est ensuite obtenue en refaisant le calcul complet pour une concentration de CO_2 de 560 ppmv. La différence entre les deux valeurs de flux permet d'obtenir le forçage radiatif dû à un doublement de la concentration de dioxyde de carbone : $2, 588 \pm 0, 2939 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$.

Nous observons ainsi que l'augmentation de concentration en CO_2 entraîne une diminution du flux moyen. Les images physiques associées à ce résultat sont décrites dans [Dufresne et al., 2020] : l'émission thermique du sommet de l'atmosphère est toujours due aux zones rencontrées à une épaisseur optique constante (vue depuis le sommet). L'augmentation de l'épaisseur optique totale de l'atmosphère se traduit donc par une émission à plus haute altitude, et donc à une température globalement plus faible. Remarque : ce n'est valable que dans la troposphère où la température décroît avec l'altitude, et non dans la basse stratosphère où la température augmente avec l'altitude. Mais c'est quand même l'effet de la troposphère qui domine, c'est ce que nous entendons par "global".

La réponse du système terrestre pour retourner à l'équilibre (demandant un temps de relaxation typique des interactions entre les continents, les océans et l'atmosphère) se traduit par une augmentation globale du profil de température, toujours en configuration ciel clair. Les résultats présentés ici se veulent une démonstration de la faisabilité de notre approche et ne permettent pas encore une validation quantitative. Nous pouvons cependant noter que notre ordre de grandeur est cohérent avec la littérature [Dufresne et al., 2020, Pincus et al., 2020].

4.4.2 Invariance des temps de calculs aux domaines d'intégrations

Nous comparons les temps de calculs Monte Carlo pour l'estimation du flux moyen au pour-cent près dans plusieurs configurations. La Fig. 4.6 présente le temps de calcul en fonction de l'élargissement de trois domaines d'intégration : le domaine fréquentiel en rouge, spatial en bleu et temporel en vert. Le premier graphique représente un calcul de flux sur une colonne atmosphérique et une date donnée en fonction de la largeur de la plage d'intégration fréquentielle. Celle-ci varie entre un petit intervalle de 10 cm^{-1} (premier point rouge) et $2\,400 \text{ cm}^{-1}$ (soit tout le domaine infrarouge présenté sur le dernier point rouge). Le graphique du milieu montre les temps de calcul du flux moyen au stationnaire pour un nombre de profils atmosphériques qui varie entre 1 et 20 592. Finalement, le dernier graphique donne les temps de calcul du flux global moyen intégré sur une période temporelle allant d'un jour à dix ans.

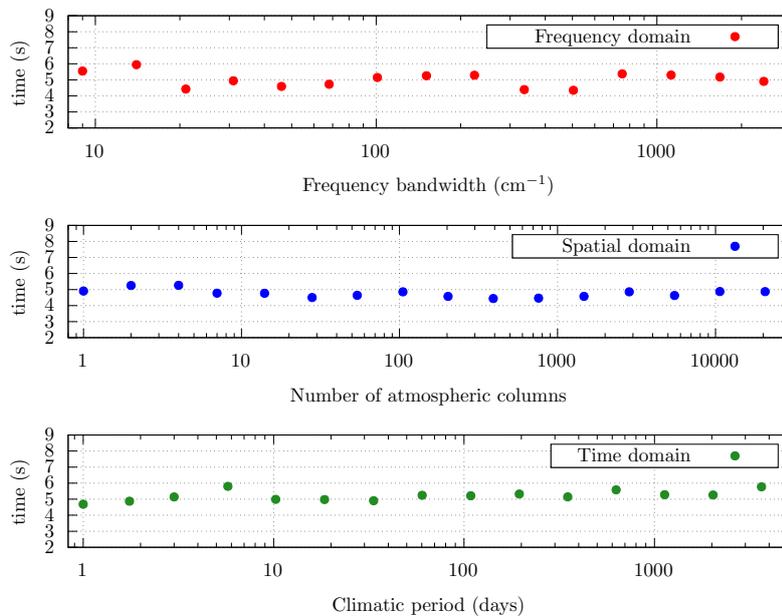


FIGURE 4.6 – Insensibilité à la dimension des principaux domaines d'intégrations (spectral, spatial et temporel) du temps de calcul nécessaire pour estimer un flux radiatif à $0.1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ près. Nous constatons qu'il est aussi coûteux d'estimer le résultat à une date et une position données sur un petit intervalle fréquentiel (premier point rouge) que pour estimer le résultat intégré sur tout l'infrarouge thermique, sur toute la Terre et sur dix ans (dernier point vert).

Nous constatons que le temps de calcul pour l'estimation de flux moyen par la méthode d'échan-

tillonnage des transitions est de l'ordre de la dizaine de secondes et est **indépendant de la complexité des domaines fréquentiel, spatial et temporel**. Ce n'est pas le premier cas d'étude par Monte Carlo où l'augmentation de la complexité n'influe pas sur le temps de calcul. Najda Villefranque l'a démontré pour l'augmentation de la complexité géométrique surfacique et sur le raffinement de la donnée nuageuse [Villefranque et al., 2019]. Loris Ibarrart a observé une même propriété pour l'estimation de température lorsque le motif géométrique se repète [Ibarrart, 2020].

Dans une méthode statistique tout le temps de calcul est passé dans le domaine d'intégration le plus complexe (celui qui est le plus source de variance). Dans notre cas, c'est l'intégration fréquentielle et l'intégration le long du chemin qui impliquent le plus de variabilités. Le premier point rouge de la Fig. 4.6 englobe cette complexité. L'intervalle fréquentiel en question [510 : 529] cm^{-1} a été choisi pour représenter les variations du spectre total ([100 : 2 500] cm^{-1}). Autrement, il va de soi que pour estimer la luminance dans un intervalle fréquentiel correspondant à la fenêtre atmosphérique où l'épaisseur optique est faible le temps de calcul sera faible. Inversement, pour un intervalle correspondant à une forte épaisseur optique, le temps moyen de chaque chemin sera plus important car de possibles absorptions ont lieu. C'est pour cela qu'élargir le domaine fréquentiel, spatial ou temporel n'ajoute pas de temps de calcul (pour une estimation à la même erreur près).

4.5 Sensibilité paramétrique et grandeurs climatiques

Dans une approche Monte Carlo intégrale la pratique de sensibilité fait l'objet de nombreuses études [de Lataillade et al., 2001, Roger et al., , Delatorre et al., , Tregan et al., 2020, Lapeyre, 2021]. Comme la sensibilité paramétrique signifie de simplement calculer la dérivée mathématique de nos grandeurs à un paramètre, si ces dérivées peuvent être exprimées comme des espérances, alors nous pouvons les estimer par Monte Carlo. Dans cette section, nous évaluons les sensibilités des grandeurs radiatives (flux et flux moyen) à un champ de concentration de gaz à effet de serre en milieu purement absorbant. Nous ne discuterons pas de la formulation mathématique obtenue ; nous montrons uniquement la praticabilité du geste. Il s'agit d'un travail collaboratif avec Nada Mourtaday dont une partie de sa thèse est consacrée aux calculs de sensibilités paramétriques.

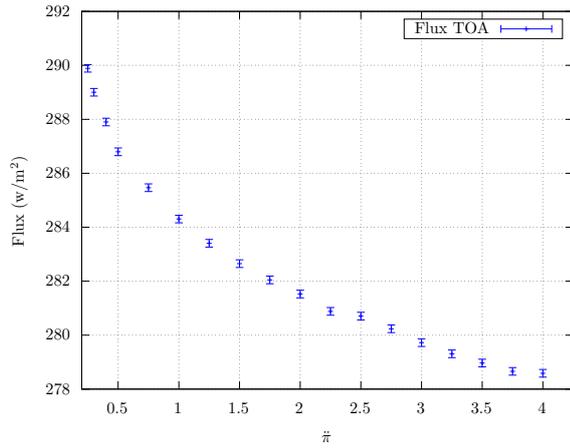
4.5.1 Forçage du CO_2 sur un profil atmosphérique

Nous introduisons un paramètre $\tilde{\pi}$ qui agit sur le champ de concentration de CO_2 intervenant dans l'expression des raies spectrales $h_{a,\nu}(\tilde{\pi})$. Le paramètre $\tilde{\pi}$ est un facteur multiplicateur du champ : $\tilde{\pi}\chi_{\text{CO}_2}$. La luminance dépendant des raies spectrales, celle-ci dépend de cette variable. Nous notons ici $L_\nu(\tilde{\pi})$, et également pour le flux, nous notons $\phi(\tilde{\pi})$. Par contre le paramètre $\tilde{\pi}$ n'affecte pas les densités de probabilités de tirer une fréquence ou une direction (c'est un choix). La sensibilité du flux est la dérivée du flux par rapport à $\tilde{\pi}$:

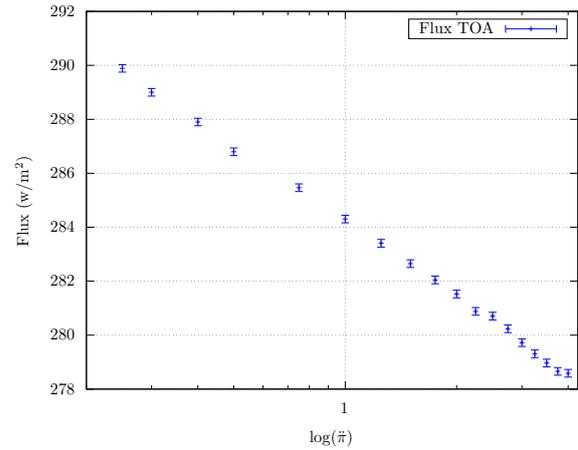
$$\partial_{\tilde{\pi}}\phi(\mathbf{x}, t, \tilde{\pi}) = \int_0^{+\infty} p_N(\nu)d\nu \int_{2\pi} p_U(\mathbf{u})d\mathbf{u} \sigma T_{max}^4 \frac{\partial_{\tilde{\pi}}L_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t, \tilde{\pi})}{L_\nu^{eq}(T_{max})}. \quad (4.3)$$

Or, nous pouvons exprimer $\partial_{\tilde{\pi}}L_\nu$ comme une espérance, en dérivant la formulation de la luminance (voir annexe. A). Ainsi, nous pouvons traiter la dérivée du flux Eq. 4.3 par Monte Carlo.

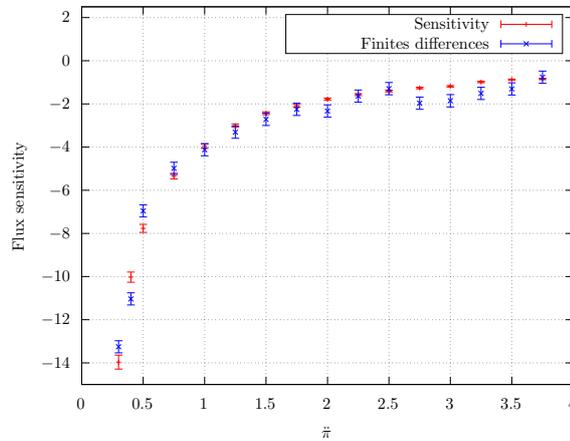
Nous avons défini le forçage comme étant la variation du flux sortant au sommet de l'atmosphère lorsqu'un ensemble de paramètres de la configuration est changé sans que les autres paramètres du problème ne s'ajustent. Avec le calcul de sensibilité dont nous parlons ici, il s'agit de variations infinitésimales du champ de CO_2 . La configuration que nous retenons pour tester l'idée est un profil de type MLS avec, pour les espèces moléculaires en présence H_2O , O_3 et CO_2 . Tous les isotopes de ces espèces sont considérés. De plus, nous faisons l'hypothèse que le continuum de vapeur d'eau est présent mais que les variations de CO_2 n'agissent pas sur lui. Nous fixons le champ de CO_2 à une valeur pré-industrielle, $\chi_{\text{CO}_2} = 2.87 \times 10^{-4}$, soit la valeur pour $\tilde{\pi} = 1$. Pour différentes valeurs de $\tilde{\pi}$, nous estimons les valeurs du flux et de sa sensibilité, illustrées sur la figure Fig. 4.7.



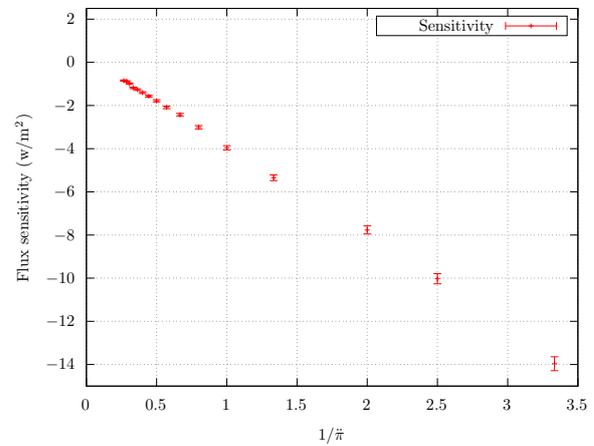
(a) Variation du flux en fonction des multiples de la concentration de CO_2 .



(b) Variation du flux en fonction des multiples du logarithme de la concentration de CO_2 .



(c) Variation de la sensibilité du flux en fonction des multiples de la concentration de CO_2 (en rouge). Les différences finies sont représentées en bleu.



(d) Variation de la sensibilité du flux en fonction de l'inverse des multiples de la concentration de CO_2 .

FIGURE 4.7 – Représentation des variations du flux et de la sensibilité au CO_2 en fonction d'un facteur multiplicateur du champ π . La concentration de référence pour $\pi = 1$ est fixée à $\pi \chi_{\text{CO}_2} = 2,87 \times 10^{-4}$ (valeur de l'ère pré-industrielle).

Premièrement, nous remarquons sur la *Fig. 4.7a* que plus le champ de concentration de CO_2 augmente et plus le flux au sommet de l'atmosphère diminue. La cause de cet effet est simplement que l'addition de molécules de CO_2 augmente l'épaisseur optique et ainsi la hauteur d'émission des photons s'en voit augmentée. Si les photons sont émis à des altitudes plus hautes, dans ce cas précis cela correspond à des émissions à des températures plus faibles dans la stratosphère. Le flux diminuant, la sensibilité estimée est négative pour tout π (*Fig. 4.7c*) : augmenter le champ de concentration de manière infinitésimale conduit à une diminution du flux en TOA. Plus les valeurs du champ de CO_2 sont faibles et plus une légère augmentation aura un effet important. La sensibilité est ainsi plus importante pour des faibles valeurs de π . Par ailleurs, notons que les différences finies calculées par Monte Carlo sur la *Fig. 4.7c* donnent les mêmes intervalles de confiance que pour la sensibilité. Les climatologues s'attendent à observer une décroissance linéaire du flux en TOA en fonction du logarithme de π [Jeevanjee et al., 2021]. C'est ce que nous retrouvons sur la figure *Fig. 4.7b*. Cela signifie par conséquent une dépendance linéaire de la sensibilité du flux à $1/\pi$ voir figure *Fig. 4.7d*

4.5.2 Forçage du CO₂, CH₄, H₂O intégrés sur tout le globe pendant une période climatique

La section précédente concernait un seul profil, mais nous avons à notre disposition tous les éléments pour réaliser une estimation du forçage radiatif au sens des sensibilités pour tout le globe et pendant une période climatique. Il suffit de dériver l'expression du flux moyenné sur la période d'intérêt et sur les positions au sommet de l'atmosphère. Le modèle de sensibilité global se formule ainsi en espérance par :

$$\partial_{\bar{\pi}} \bar{\phi} = \int_{\Delta t} p_T(t) dt \int_{TOA} p_S(\mathbf{x}) dS(\mathbf{x}) \int_0^{+\infty} p_N(\nu) d\nu \int_{2\pi} p_U(\mathbf{u}) d\mathbf{u} \sigma T_{max}^4 \frac{\partial_{\bar{\pi}} L_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t)}{L_\nu^{eq}(T_{max})}. \quad (4.4)$$

La dérivée de la luminance est donnée par le même modèle que dans la section précédente.

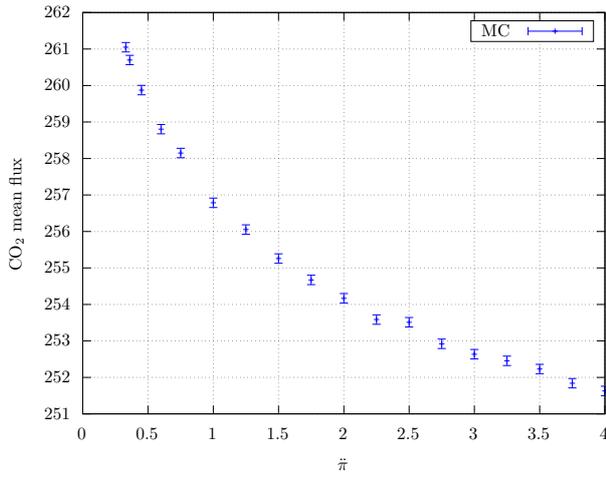
Nous présentons dans ce paragraphe un des objectifs annoncés par le projet MCG-Rad, c'est-à-dire l'estimation du forçage radiatif des gaz à effet de serre à l'échelle globale et intégré sur une période temporelle. Nous estimons la sensibilité aux variations infinitésimales des champs de concentration respectifs de CO₂, CH₄, H₂O (voir figure Fig. 4.8).

Dans tous les cas, nous constatons une diminution du flux moyen lorsque le champ de concentration des espèces augmente. Cette diminution est en proportion de la contribution des gaz : forte variation pour la vapeur d'eau, modérée pour le dioxyde de carbone et plus faible pour le méthane. En ce qui concerne le CO₂, l'analyse qui en résulte est similaire à celle énoncée dans le cas d'un flux sur une colonne atmosphérique unique : le flux diminue et la sensibilité négative tend vers zéro. Il en est de même pour la vapeur d'eau, à la différence que sa contribution spectrale est nettement plus importante que pour les deux autres gaz. La sensibilité à la concentration de H₂O est donc plus élevée que les autres gaz. Finalement, le méthane est le gaz à effet de serre qui a le moins d'impact en comparaison des deux autres. Quadrupler le champ de méthane n'impacte le flux moyen que de quelques watts par mètre carré. Par conséquent, sa sensibilité est la plus faible (voir Fig. 4.8f).

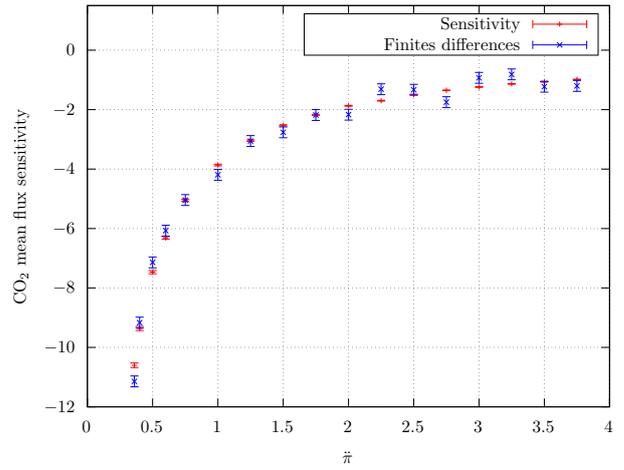
Ces résultats démontrent la puissance du calcul de sensibilité par Monte Carlo. En effet, toutes les simulations ont été effectuées avec 640 000 réalisations Monte Carlo : cela correspond à une incertitude de 0.2 W/m² sur les flux moyens. Pour la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone, les différences finies issues de l'estimation des grandeurs directes par Monte Carlo sont cohérentes avec l'estimation des sensibilités. Par contre, les variations de flux moyen associées au méthane étant faibles, les différences finies calculées sont importantes ce qui n'est pas le cas pour l'estimation de la sensibilité (voir Fig. 4.8f). Dans ce cas, l'intérêt des sensibilités est démontré : au lieu d'augmenter considérablement le nombre de tirages pour un calcul de différences finies (ce qui entraîne plus d'incertitudes statistiques car il s'agit d'une différence de deux Monte Carlo), il sera préférable d'utiliser directement les sensibilités.

4.5.3 Invariance des temps de calculs des sensibilités aux domaines d'intégrations

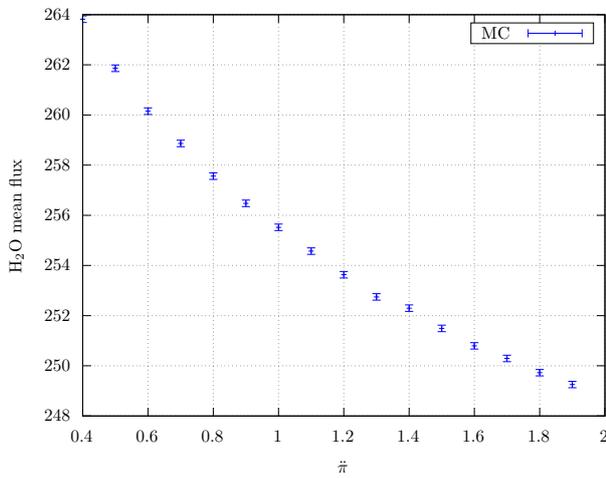
Dans la section précédente, nous montrions que l'estimation d'un flux moyen est insensible à l'élargissement des principaux domaines d'intégration, domaine spectral, domaine spatial et domaine temporel. Nous pouvons obtenir une propriété similaire avec l'estimation, cette fois-ci, de la sensibilité de ce flux moyen à un changement de concentration de CO₂. Cela n'a rien d'étonnant car, pour la sensibilité, nous ajoutons le couplage avec la luminance mais celle-ci n'est source ni de variance ni de temps de calcul supplémentaire lorsque nous élargissons les domaines d'intégrations spectrale, spatiale et temporelle. Sur la figure Fig. 4.9 est démontrée cette propriété d'insensibilité de la sensibilité grâce à l'usage de la méthode de Monte Carlo.



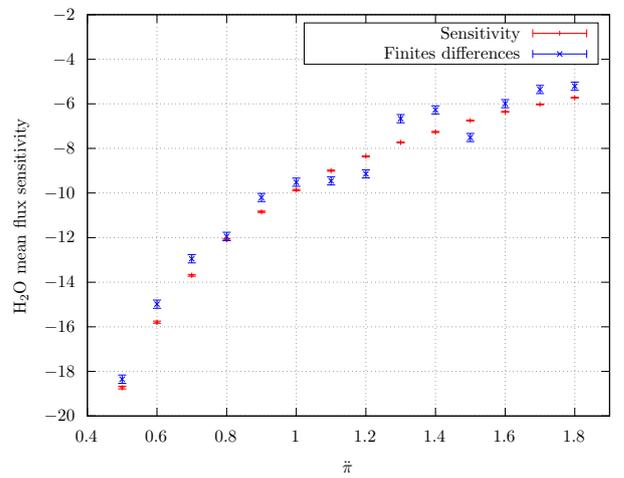
(a) Variation du flux en fonction des multiples de la concentration de CO_2 .



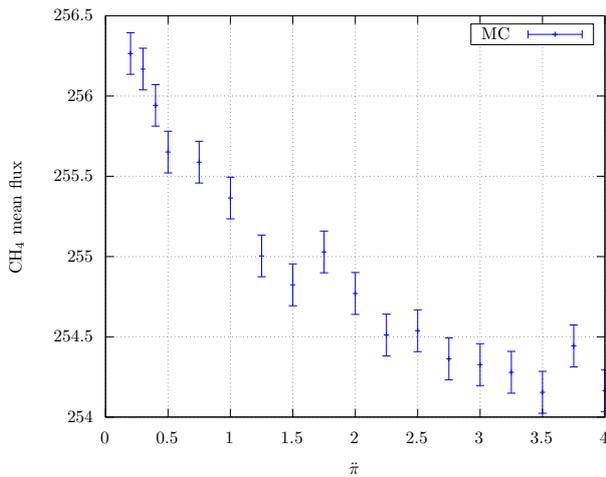
(b) Variation de la sensibilité du flux en fonction des multiples de la concentration de CO_2 .



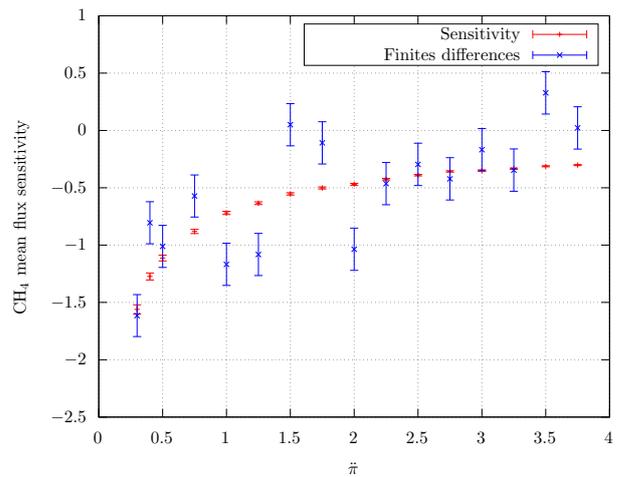
(c) Variation du flux en fonction des multiples de la concentration de H_2O .



(d) Variation de la sensibilité du flux en fonction des multiples de la concentration de H_2O .



(e) Variation du flux en fonction des multiples de la concentration de CH_4 .



(f) Variation de la sensibilité du flux en fonction des multiples de la concentration de CH_4 .

FIGURE 4.8 – Variation du flux moyen et de ses sensibilités à la concentration des gaz à effet de serre. Les flux sont représentés à gauche et les sensibilités à droite. Pour les sensibilités, les différences finies sont représentées pour comparaison. Les Fig. 4.8a et Fig. 4.8b illustrent les variations du CO_2 . Les Fig. 4.8c et Fig. 4.8d représentent les variations de H_2O et finalement les Fig. 4.8e et Fig. 4.8f concernent le CH_4 .

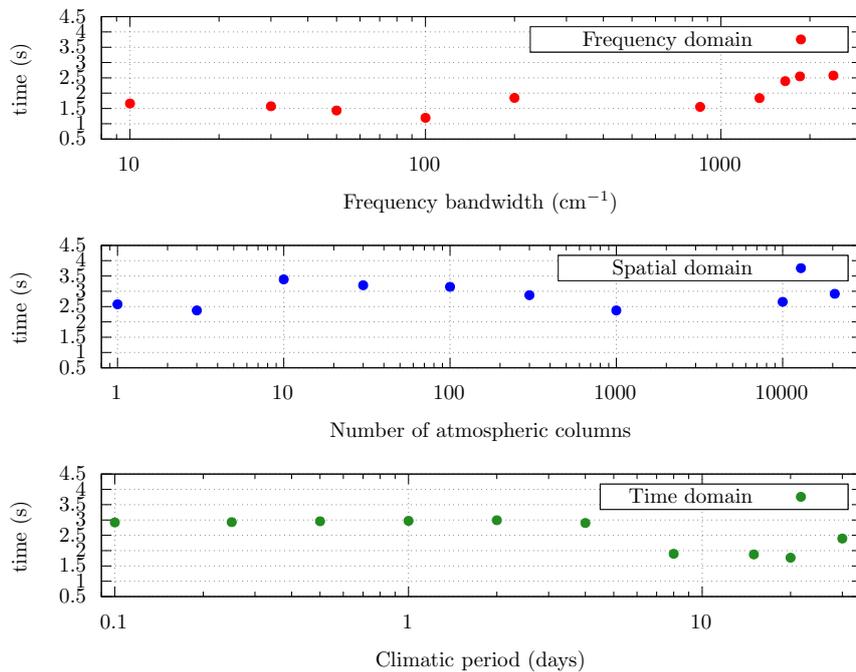


FIGURE 4.9 – Insensibilité à la dimension des principaux domaines d'intégrations (spectral, spatial et temporel) du temps de calcul nécessaire pour estimer la sensibilité à la concentration de CO_2 d'un flux moyen radiatif à 1 W.m^{-2} près. Le premier graphique représente un calcul de sensibilité pour un profil et une date donnés. La largeur de la plage d'intégration fréquentielle varie entre 10 cm^{-1} et 2400 cm^{-1} (tout le domaine infrarouge). Le graphique du milieu montre les temps de calculs de sensibilité du flux moyen au stationnaire pour un nombre de profils atmosphériques qui varient entre 1 et 20 592. Le dernier graphique donne les temps de calcul de la sensibilité du flux global moyen intégré sur une période temporelle allant de quelques heures à un mois. Nous constatons qu'il est aussi coûteux d'estimer le résultat à une date et une position données sur un petit intervalle fréquentiel (premier point rouge) que pour estimer le résultat intégré sur tout l'infrarouge thermique, sur toute la Terre et sur un mois (dernier point vert).

Chapitre 5

Vers de nouveaux couplages entre transfert radiatif et spectroscopie

Sommaire

5.1 Introduction	135
5.2 Vers d'autres profils de raies	137
5.2.1 Implémentation des profils sub-lorentziens disponibles	138
5.2.2 Couplage avec la cinétique des gaz pour une reconstruction des profils collisionnels (speed-dependant)	139
5.3 Les intensités de raies	141
5.3.1 Les raies spectrales interdépendantes	141
5.3.2 Le hors équilibre thermodynamique local (NLTE)	142
5.4 Transfert radiatif : modèles étendus	143
5.4.1 La polarisation	143
5.4.2 La variation spatiale de l'indice de réfraction	145
Conclusion et perspectives	149

5.1 Introduction

Dans les deux premiers chapitres de cette thèse a été énoncé un couplage rendu possible par l'utilisation conjointe de la méthode de Monte Carlo et des événements fictifs dans deux domaines d'application. Le premier est la cinétique chimique avec un couplage reliant la température d'un réacteur aux équations de chimie réactionnelle. Puis le second en transfert radiatif, où l'équation de transfert radiatif est couplée à un modèle de spectroscopie d'absorption moléculaire en raie-par-raie. Notre approche s'est révélée praticable en chimie où le modèle est décrit par une distribution d'énergie d'activation sur la distribution des temps de réactions. En transfert radiatif, le chapitre précédent (Chap. 4) illustre une application d'estimation à l'échelle globale d'une grandeur radiative. Les deux corpus sont basés sur des équations cinétiques et les événements fictifs se traduisent par des réactions nulles en chimie et des transitions nulles en transfert radiatif.

En transfert radiatif, dans le même esprit, plusieurs autres réflexions ont continûment alimenté nos recherches, réflexions qui permettent aujourd'hui de proposer des poursuites possibles de nos travaux sur le couplage statistique entre transfert radiatif et spectroscopie. Nous essayons ici de synthétiser ces réflexions. Certaines, portent sur des modèles de spectroscopie moléculaire différents de celui que nous avons utilisé jusqu'ici. D'autres portent sur des physiques radiatives différentes.

Lorsque nous avons couplé le transfert radiatif à la spectroscopie, nous avons utilisé pour l'absorption un modèle en raie-par-raie. Dans notre approche statistique, nous n'avons plus besoin d'estimer

le coefficient d'absorption mais d'aller chercher, pour une fréquence, un temps et une position échantillonnés, une unique raie spectrale. Celle-ci est décrite par une intensité et un profil de raie (une distribution fréquentielle). Notre étude s'est uniquement focalisée sur un profil de raie standard très utilisé par la communauté du transfert radiatif de par la simplicité de ses fondements théoriques : un profil de Voigt. Le profil de Voigt tient compte des effets de la vitesse relative de chaque molécule par effet Doppler et des collisions des différentes molécules entre elles (décrites par un profil de Lorentz). Cependant, rien ne nous empêche de requestionner le modèle du profil de raie. Nous pouvons par exemple envisager d'utiliser les profils de raies sub-lorentziens ou encore les profils speed-dépendant qui aujourd'hui font presque partie de la spectroscopie moléculaire usuelle. Mais ce que nous avons surtout exploré est la possibilité d'utiliser directement le modèle collisionnel qui a permis aux spectroscopistes de produire ces nouveaux profils de raies lointains : savons-nous traduire cette physique en une espérance et la coupler directement au transfert radiatif via les collisions nulles ?

Deux autres sujets seront abordés dans le même esprit qui portent sur la population des états : les raies spectrales interdépendantes et le hors équilibre thermodynamique local (NLTE). Ici, c'est avant tout l'intensité des raies qui sera modifiée. Dans le premier cas, comme pour les raies lointaines, il s'agira de réfléchir à l'intégration dans nos calculs d'éléments de spectroscopie qui rentrent petit à petit dans la pratique usuelle. Les interactions entre états énergétiques d'énergies voisines font que même à l'équilibre thermodynamique local, les populations des niveaux ne sont pas celles que nous avons introduites au Chap. 2. Les modèles donnant ces nouvelles populations sont aujourd'hui en place et la question se résume pour nous au fait de savoir si nous savons écrire un algorithme de Monte Carlo pour cette spectroscopie modifiée. En NLTE la question est beaucoup plus ouverte. Dans un milieu atmosphérique en haute altitude, les molécules collisionnent rarement entre elles. Certaines peuvent ainsi absorber du rayonnement et se désexciter après un temps très long, d'autres recevant du rayonnement solaire peuvent se transformer par photodissociation en d'autres espèces chimiques. Ainsi, en NLTE, la distribution des espèces et de leurs états énergétiques est complexe à connaître. Or, il est nécessaire de la caractériser pour obtenir l'expression d'une raie spectrale. Plusieurs pistes de recherche se profilent, dont une sera de traiter par Monte Carlo cette distribution. Cependant, celle-ci dépendra du champ de luminance et donc, nous serons dans une configuration non-linéaire. Cela nous obligera à réfléchir, en terme d'intention, à tout ce qui a été entrepris récemment dans la communauté de recherche sur la méthode de Monte Carlo elle-même autour de cette problématique du non-linéaire (voir notamment [Dauchet, 2012, Dauchet et al., 2018, Terrée, 2015, Tregan, 2020]). Par ailleurs, la modélisation de la photodissociation est souvent abordée comme un processus chimique ce qui résonnera fortement avec ce que nous avons commencé à entreprendre en cinétique chimique dans le Chap. 1.

Les deux dernières questions sont plus ouvertes encore. Il s'agit de perspectives portant sur la physique du transport des photons. La dynamique de recherche dans laquelle s'inscrit cette thèse touche à des domaines applicatifs très divers et depuis les premiers mois de mon travail, j'ai été amené à ouvrir la question de conserver la stratégie d'échantillonnage des transitions de nos algorithmes de Monte Carlo lorsque nous sommes confrontés à d'autres phénoménologies du transfert radiatif. Deux pistes ont été explorées : une sur la prise en compte de la polarisation, une autre sur l'indice de réfraction variable. Le cadre théorique de la polarisation est très bien établi en transfert radiatif [Chandrasekhar, 1960, Hansen and Travis, 1974] mais sa mise en œuvre dans des algorithmes de Monte Carlo s'avère parfois complexe. C'est le cas pour nous car, dans notre approche, les photons sont suivis le long de trajectoires réciproques (nous partons du détecteur pour aller vers les sources). Or, la polarisation en approche reverse reste une question ouverte. La microréversibilité reste valable, mais l'algorithme porte sur le vecteur des états de polarisation et c'est la gestion de ce vecteur qui rend formellement l'inversion difficile. La question de la polarisation est majeure dans de nombreux contextes, typiquement pour l'observation satellitaire de la Terre avec la possibilité d'apporter des informations sur la composition interne des nuages [Cornet et al., 2010]. Nous essayerons donc de faire un premier point sur les difficultés qui apparaissent en Monte Carlo raie-par-raie et sur les éventuelles perspectives de résolution.

Il en va de même pour la prise en compte d'un indice de réfraction variable. Celle-ci induit un autre blocage : les chemins ne sont plus des lignes droites. Nous nous retrouvons avec un couplage entre rayonnement et indice de réfraction où nous progressons dans la propagation des sources sans connaître le milieu (donc soit en ligne droite, soit dans un champ d'indice de réfraction imposé arbitrairement). Cependant, c'est un couplage beaucoup plus difficile que celui que nous avons traité jusqu'ici à l'aide des collisions nulles car il fait appel à un modèle du gradient de la luminance ! Cette question résonne avec celle de la simulation Monte Carlo des plasmas lorsque nous souhaitons aborder statistiquement le modèle du champ de force (nous voyons apparaître le gradient de la fonction de distribution dans l'espace des vitesses). Cela nous a conduit à retravailler en profondeur la construction de l'équation de transfert radiatif avec indice de réfraction variable (ETRR) dans l'esprit des travaux de Boltzmann. Or, la littérature correspondante est peu abondante et manque encore de synthèse. Cette reprise des fondements de cette physique est pourtant essentielle dans notre contexte si nous voulons produire l'équivalent d'une approche en collision nulle pour la gestion des hétérogénéités de courbure : avancer le long du rayon sans connaître la courbure effective et disposer d'un mécanisme correctif assurant que le poids de Monte Carlo conserve une espérance égale à la solution du problème. Bien que l'effet de l'indice de réfraction soit très minime pour une observation verticale de l'atmosphère, il devient essentiel lorsque les rayons parcourent de grandes distances, pour des observations le limbe par exemple, que ce soit des applications terrestres ou en planétologie.

Dans ce qui suit nous considérons successivement chacune de ces questions ouvertes en essayant de commencer par énoncer le principe des extensions telles que nous les imaginons, puis en avançant autant que possible sur les ingrédients que nous savons énoncer avec un minimum de confiance.

5.2 Vers d'autres profils de raies

Pourquoi vouloir prendre en compte un autre profil de raie que celui de Voigt ? Le profil représente la distribution fréquentielle de la raie spectrale. Celui-ci est une fonction généralement symétrique atteignant son maximum en une fréquence nommée centre de raie. Plus nous nous éloignons du centre de raie et plus le profil devient faible. Cependant, ce n'est pas pour autant que loin du centre de raie celui-ci deviendra négligeable. En effet, l'absorption est donnée par la somme des raies spectrales. En une fréquence éloignée de tous les centres de raies, cette somme de profils peut avoir une contribution non négligeable : le nombre de raies superposées peut être grand et/ou les distances atmosphériques peuvent être telles que même de très faibles valeurs du coefficient d'absorption peuvent se traduire par des épaisseurs optiques significatives. Nous l'avons vu par exemple avec le rôle essentiel du continuum de vapeur d'eau.

Ainsi, les profils de raies lointains ont un impact conséquent et il est utile de savoir bien les caractériser. Cependant, la modélisation des ailes de raies lointaines est complexe et effectivement le profil de Voigt ne modélise pas assez bien ces ailes. Une étude de calculs radiatifs au sommet de l'atmosphère de Vénus le confirme de façon spectaculaire. Dans certaines régions spectrales, les grandeurs radiatives modélisées par le profil de Voigt ne collent pas du tout aux observations : les satellites voient le sol alors que les calculs avec Voigt prévoient une atmosphère opaque [Wordsworth et al., 2010].

Une limitation du profil de Voigt est que celui-ci est la convolution du profil Doppler et du profil de Lorentz. Doppler induit un décalage fréquentiel par la prise en compte de la vitesse relative de chaque molécule et, en équilibre thermodynamique local, cet effet est bien représenté. Le profil de raie Lorentz rend compte des collisions entre molécules. La physique des collisions est complexe à modéliser car il faut résoudre l'équation de Boltzmann que nous avons introduite au Chap. 2. Le profil de Lorentz fait des approximations sur la vision cinétique des collisions. Dans le modèle de spectroscopie utilisé par Lorentz, il y a une seule fréquence de collision caractéristique. Nous montrerons qu'il sera plus réaliste de prendre en compte une distribution des fréquences de collisions :

il s'agira des profils dit **speed-dependant**. Nous nous retrouverons exactement comme en chimie où nous avons une distribution sur les énergies d'activations.

Pour tenir compte des effets collisionnels s'écartant du modèle de Lorentz, deux approches sont utilisées aujourd'hui. Soit nous tronquons le profil de Lorentz loin de la fréquence centrale et un continuum est ajouté qui modélise l'effet des raies lointaines. C'est l'approche que nous avons décrite au Chap. 2. Soit nous essayons de requestionner le profil collisionnel. Pour la Terre, les continuums sont relativement bien connus grâce à l'expérience tant satellitaire que dans les laboratoires mais ils sont souvent complexes à manipuler. Aussi, sur d'autres planètes avec des molécules exotiques, il est bien plus difficile de trouver ces continuums. Disposer d'un modèle du profil de collision mieux détaillé est alors un enjeu. Même pour la Terre, dans des contextes d'observation avec des instruments à haute résolution spectrale, la connaissance précise des profils peut devenir essentielle et nous avons besoin d'une modélisation fine. Ainsi, de nombreuses études requestionnent le profil de Lorentz pour le remplacer par des profils qui captent les effets loin des centres de raies : les profils **sub-lorentziens**. Il s'agit de travaux de spectroscopie qui partent d'une description détaillée de la distribution des temps de collision. Ils font des hypothèses sur la section efficace différentielle, déduisent la forme du profil en fonction de l'état thermodynamique de l'atmosphère localement, puis proposent une façon de paramétrer cette dépendance de sorte que les paramètres associés puissent venir enrichir les bases de données spectroscopiques.

En ce qui nous concerne, comment s'articulerait le fait d'utiliser un profil sub-lorentzien ou speed-dependant dans notre approche, c'est à dire dans un algorithme de Monte Carlo avec échantillonnage des transitions ? La question se pose en des termes différents selon que nous nous plaçons après ou avant l'étape de paramétrisation :

1. pouvons-nous utiliser directement les nouvelles données spectroscopiques disponibles dans les bases et remplacer nos profils de Voigt par des profils plus précis ?
2. pouvons-nous utiliser les modèles en section efficace différentielle directement dans l'algorithme de Monte Carlo, i.e. coupler le transfert radiatif avec une physique statistique du profil de raie collisionnel ?

5.2.1 Implémentation des profils sub-lorentziens disponibles

La communauté des spectroscopistes moléculaires a introduit une gamme d'autres profils, des profils sub-lorentziens, depuis les années 1970 [Burch et al., 1969]. Il semble que la plupart se présente sous la forme d'une multiplication du profil de Lorentz par un terme correctif $\beta \equiv \beta_{\nu,i,L}(\mathbf{x}, t)$:

$$f_{\nu,i}(\mathbf{x}, t) = f_{\nu,i,L}(\mathbf{x}, t)\beta_{\nu,i,L}(\mathbf{x}, t). \quad (5.1)$$

C'est notamment le cas pour les nombreuses études qui s'intéressent aux collisions du CO₂ avec lui-même ou avec d'autres molécules [Doucen et al., 1985, Perrin and Hartmann, 1989, Tonkov et al., 1996b]. Dans d'autres modèles, c'est tout le profil qui est repensé [Ngo et al., 2013, Tennyson et al., 2014], mais de notre point de vue ces différents choix formels sont équivalents.

Est-il possible d'utiliser directement un profil quelconque dans notre modèle ? Dans la formulation que nous utilisons, celui-ci apparaît avant tout dans la probabilité d'être absorbé P_a . Lorsqu'une transition i a été tirée, cette probabilité est :

$$P_{a,\nu,i} = \frac{h_{a,\nu,i}}{\hat{k}_{a,\nu}P_i}, \quad (5.2)$$

où $h_{a,\nu,i} = S_i f_{\nu,i}(\mathbf{x}, t)$ (le produit de l'intensité de raie par le profil) est la contribution de la raie à la fréquence considérée, $\hat{k}_{a,\nu}$ le majorant du spectre d'absorption et P_i la probabilité de choisir la transition i qui a été utilisée lors de l'échantillonnage, en n'oubliant pas que $\hat{k}_{a,\nu}$ aura été augmenté autant que nécessaire pour assurer que $P_{a,\nu,i}$ est bien toujours inférieur à 1. Formellement, nous

pouvons donc dire qu'il n'y a que dans $h_{a,\nu,i}$ que le profil de raie intervient de façon effective. Les autres grandeurs sont arbitraires : même si dans le Chap. 3 nous avons utilisé la forme du profil de Voigt pour construire $\hat{k}_{a,\nu}$ et P_i , rien n'impose que le profil de Voigt soit fidèle au vrai profil de raie.

Donc nous pouvons faire une première réponse : oui, il est possible d'utiliser n'importe quel nouveau profil de raie sans rien changer à notre approche, notamment sans reconstruire les arbres d'échantillonnage. Cependant, nous devons faire une alerte : ceci n'est vrai que si P_i n'est nul pour aucune fréquence où $h_{a,\nu,i}$ est non nul. La question des troncatures est donc essentielle. Si nous changeons le profil en conservant la même troncature, alors il est possible de ne pas reconstruire l'arbre d'échantillonnage et donc de conserver les P_i et $\hat{k}_{a,\nu}$ construits avec Voigt. Il faudra juste appliquer à $\hat{k}_{a,\nu}$ un facteur d'amplification jusqu'à ce que $\hat{k}_{a,\nu}P_i$ soit supérieur à la nouvelle contribution $h_{a,\nu,i}$ pour tout i . Si le nouveau profil est pensé pour être tronqué à une distance plus faible du centre de raie que celle que nous avons utilisée pour Voigt, alors il n'y a pas non plus de difficulté. Certaines transitions seront échantillonnées pour lesquelles $P_{a,\nu,i}$ sera nul, mais cela ne signifie rien d'autre que la nullité systématique de la collision, ce qui ne pose aucun problème : l'algorithme se poursuivra avec l'échantillonnage d'autres transitions jusqu'à ce qu'une vraie absorption soit trouvée.

Par contre, si le nouveau profil est pensé pour être tronqué à une distance plus grande du centre de raie que celle que nous avons utilisée pour la troncature de Voigt, alors l'arbre ne peut pas être conservé. En effet, cet arbre conduirait à l'absence d'échantillonnage pour des raies qui ont pourtant un effet : le calcul serait biaisé. Dans ce cas, il faudra reconstruire l'arbre en tenant compte du nouveau profil. Ce cas sera le plus fréquent puisque les nouveaux profils sont essentiellement pensés pour mieux représenter les ailes lointaines et éviter des troncatures trop proches. En termes informatiques, il va donc falloir prévoir la possibilité pour l'utilisateur de modifier le code de construction de l'arbre afin de prendre en entrée un autre profil que celui de Voigt.

5.2.2 Couplage avec la cinétique des gaz pour une reconstruction des profils collisionnels (speed-dependant)

Une autre façon de faire consisterait à ne pas utiliser les profils paramétrisés disponibles dans les bases de données, mais à utiliser la physique collisionnelle que les spectroscopistes ont utilisée pour les produire. L'intérêt est bien sûr que nous évitons les incertitudes associées à l'étape de paramétrisations (l'étape où nous ajustons la forme du profil avec le moins possible de paramètres), mais nous pensons surtout à des contextes où nous souhaitons connaître l'impact sur le transfert radiatif du choix de la section efficace différentielle utilisée pour produire le profil speed-dependant. Si nous parvenons à intégrer cette section efficace différentielle au Monte Carlo lui-même, alors il sera possible de faire des tests avec les différents modèles de sections efficaces disponibles, notamment par comparaison avec l'expérimental, même si ces tests impliquent du transfert radiatif avancé avec beaucoup de raies, sans avoir besoin de préconstruire les profils de chaque raie et de les paramétriser.

D'après ce que nous comprenons des modèles speed-dependant existants, le point de départ est de tenir compte du fait que la fréquence de collision dépend de la vitesse. Nous allons donc commencer par regarder une molécule de vitesse \mathbf{v} donnée et construire le profil de raie associé à son émission, sachant qu'elle ne va émettre que dans un intervalle de temps limité par le prochain événement de collision. Puis, nous intégrerons au raisonnement la distribution des vitesses.

Pour l'essentiel, la question des profils de raies peut se penser dans une approche classique où la molécule est regardée comme un dipôle. Du fait des vibrations et des rotations, les charges de ce dipôle sont accélérées et cela produit un rayonnement. Chaque mode de vibration ou de rotation contribue avec un rayonnement monochromatique à une fréquence correspondant à celle du mode. Dans la vision classique, pour pouvoir raisonner avec un rayonnement purement monochromatique, il faut de plus faire l'hypothèse que le rayonnement émis ne freine pas le mode. Si l'émission vient par exemple d'une rotation à une vitesse donnée, en émettant du rayonnement, la molécule perd de l'énergie et la vitesse de rotation pourrait baisser : nous négligeons ce freinage en admettant qu'il

n'est pas significatif pendant le temps entre deux collisions. Bien sûr, dans une vision quantique, cette hypothèse n'est pas nécessaire, mais ici nous souhaitons conserver les images classiques. À ce stade, nous avons donc un émetteur monochromatique qui émet pendant un intervalle de temps correspondant au temps entre la collision précédente (celle qui a conduit la molécule à être dans cet état de rotation-vibration) et la collision qui interrompra cette émission en conduisant la molécule dans un autre état. Nous parlerons du temps de vie de l'état.

Pour notre molécule de vitesse \mathbf{v} la distribution statistique des temps de vie est caractérisée par la fréquence de collision $\nu(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ que nous avons introduite au Chap. 2 lors de l'introduction de l'équation de Boltzmann pour les gaz. Son expression était la suivante :

$$\nu(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) = \int_{\mathcal{D}_v} d\mathbf{v}_c \int_{4\pi} d\mathbf{u}' \|\mathbf{v} - \mathbf{v}_c\| \sigma_{DCS} \left(\|\mathbf{v} - \mathbf{v}_c\| ; \mathbf{u}' \cdot \frac{\mathbf{v} - \mathbf{v}_c}{\|\mathbf{v} - \mathbf{v}_c\|} \right) f(\mathbf{x}, \mathbf{v}_c, t). \quad (5.3)$$

Nous y retrouvons la section efficace différentielle σ_{DCS} qui traduit la façon avec laquelle notre molécule de vitesse \mathbf{v} collisionne avec des molécules de vitesse \mathbf{v}_c . Comme nous ne considérons pour l'instant qu'un émetteur de vitesse \mathbf{v} , même s'il collisionne avec des molécules de vitesses \mathbf{v}_c différentes, il en résulte une seule fréquence de collision ν qui signifie que la distribution des temps de vie est une distribution exponentielle de moyenne $\frac{1}{\nu}$. Notre émetteur monochromatique émet donc pendant un temps distribué exponentiellement.

En termes d'élargissements de raies, la conséquence est la suivante : la transformée de Fourier d'un signal monochromatique de durée infinie est un Dirac. Cela correspondrait à une raie sans élargissement, à une molécule qui resterait infiniment dans le même état de rotation-vibration. Du fait des collisions, ce signal monochromatique, e.g. un cosinus, est interrompu. Comme il existe une distribution exponentielle de ces temps d'interruption, le signal global observé est vu comme un cosinus atténué en exponentielle. Lorsque ce cosinus atténué en exponentielle est passé sur le domaine fréquentiel par la transformée de Fourier, il donne une lorentzienne de largeur $\gamma_L \propto \nu(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$. Le profil de raie de Lorentz est donc retrouvé.

Cependant, le profil introduit dépend de la vitesse de la molécule dont nous regardons l'émission. En effet, la fréquence de collision dépend de la vitesse \mathbf{v} et cela même dans une configuration à l'équilibre (ce n'est pas un effet du hors équilibre). Ainsi, pour chaque vitesse, il existe une fréquence de collision différente. Nous avons bien obtenu une Lorentzienne, mais elle n'est valable que pour un point de l'espace des phases, c'est-à-dire pour une position et une vitesse. Mais si nous regardons toutes les émissions à une position donnée, il faut considérer toutes les vitesses moléculaires possibles.

En ce sens, le profil de raie est une moyenne de profils de Lorentz, de même centre mais de largeur $\gamma_L \propto \nu(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ différentes. La distribution des largeurs traduit le fait que la distribution des vitesses \mathbf{v} des émetteurs induit une distribution des fréquences de collision $\nu(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ selon l'équation qui dépend de la section efficace. Pour connaître le profil de raie il faut donc :

1. choisir un modèle de section efficace ;
2. connaître la distribution des vitesses ;
3. calculer $\nu(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ pour chaque vitesse et en déduire γ_L ;
4. calculer le profil de Lorentz de largeur γ_L ;
5. tenir compte de la distribution des vitesses pour rajouter l'effet Doppler ;
6. moyenner sur toutes les vitesses.

Si nous faisons l'hypothèse que la distribution des états de rotation-vibration est indépendante de la distribution des vitesses, et si nous admettons que l'hypothèse d'équilibre thermodynamique local est valable, alors nous pouvons affirmer que pour tout état de rotation-vibration, la distribution des vitesses est maxwellienne. Aux étapes 3 et 5, nous pouvons donc utiliser cette distribution maxwellienne connue, en fonction de la température locale. Les 5 premières étapes nous redonnent donc un profil de Voigt.

Reste à moyenner Voigt sur la distribution maxwellienne. C'est cette moyenne qui conduit à un profil speed-dependant de forme non triviale dont nous donnons habituellement une représentation paramétrée. Or, dans nos codes, nous manipulons déjà les profils de Voigt et rajouter une prise de moyenne à un algorithme de Monte Carlo est souvent sans difficulté (double randomisation). Alors n'est-il pas possible de faire cette prise de moyenne à la volée au cœur de nos algorithmes de Monte Carlo ?

Comment cela se traduirait-il dans notre algorithme ? Après avoir choisi un temps, une fréquence et une position de collision, une raie spectrale est échantillonnée. Jusqu'ici, dans notre algorithme, la raie spectrale tirée permet de savoir si une absorption a lieu ou s'il va s'agir d'une transition nulle. Ce choix est fait sur la base du profil de raie qui est de type Voigt. Ici nous effectuerions un geste supplémentaire. Après avoir échantillonné la raie spectrale, donc une fois que l'état de rotation-vibration de la molécule est choisi, il s'agirait d'échantillonner la vitesse de la molécule. Nous connaîtrions alors la fréquence de collision $\nu(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ et donc la largeur collisionnelle γ_L . Le test d'absorption serait alors réalisé sur la base du profil de Voigt correspondant. Mais bien sûr, cela soulève la question du majorant qui doit être revisité : de la même façon que l'échantillonnage des transitions nous a demandé de travailler la cohérence entre la loi d'échantillonnage des transitions et la construction du coefficient d'absorption majorant, si l'échantillonnage des transitions est doublé d'un échantillonnage de la fréquence de collision, alors il faut travailler la construction du coefficient d'absorption majorant en fonction de cette nouvelle dimension d'échantillonnage.

Ainsi, la perspective décrite ici vise à reconstruire le profil de raie à partir de la cinétique des gaz dans le Monte Carlo lui-même. Nous savons que le profil dépend fortement du modèle de la section efficace. C'est refléter la littérature où les auteurs décrivent l'origine du profil de raie en terme de cinétique à partir d'une grande variété de modèles de collisions [Rautian and Sobelman, 1966, Herbert, 1974, Varghese and Hanson, 1984, Pine, 1999]. Ces travaux pourraient alors être mis en relation directe avec la communauté du transfert radiatif avant toute étape de paramétrisation des profils. Le dialogue se ferait alors directement autour du modèle de section efficace différentiel.

5.3 Les intensités de raies

5.3.1 Les raies spectrales interdépendantes

Jusqu'alors, nous avons considéré que chaque raie était indépendante de ses voisines. Le modèle raie-par-raie est basé sur l'idée de superposition des raies, idée qui est valable si chaque transition peut se penser indépendamment des autres. Mais dans certaines conditions, pour des raies correspondant à des niveaux d'énergie voisins, cela n'est plus possible. La littérature de spectroscopie moléculaire fait notamment référence à des collisions qui induisent des transferts de population entre les transitions. Ce changement de population induit par les collisions peut se voir comme des échanges d'intensités entre les raies d'absorption. Nous parlons alors de phénomènes de **line mixing**, [Rosenkranz, 1975, Tonkov et al., 1996a, Hartmann et al., 2021], c'est-à-dire d'interférences entre raies au sens d'un mélange des intensités respectives. Dans certains cas, les effets du line mixing sont faibles, comme en haute altitude où les raies sont moins larges et donc plus isolées [Mondelain et al., 2007]. De plus, même à basse altitude, pour des calculs énergétiques intégrés sur de larges plages fréquentielles, il est souvent affirmé que les effets du line mixing ont une importance très limitée. Mais si nous désirons appliquer notre méthode sur un bande fréquentielle plus restreinte, dans des contextes d'analyse des instruments d'observation, le line mixing peut devenir incontournable (par exemple pour certaines transitions de CO₂).

À notre connaissance, il existe deux types de line mixing : un line mixing simplifié dit linéarisé et un line mixing non-linéaire. La prise en compte du line mixing nécessite l'estimation de paramètres spectroscopiques additionnels, paramètres fournis seulement pour des molécules d'importance dans les bases de données. Malheureusement, nous n'avons pas pu, faute de temps, aller jusqu'au bout

de la compréhension de la chaîne complète allant de ces données à un calcul de transfert radiatif. Cependant, il semble que pour le line mixing linéaire tout se passe exactement comme nous l'avons décrit jusqu'ici, avec un coefficient d'absorption qui s'écrit comme une somme de contributions de chacune des raies, avec comme seule différence que les intensités de raie sont calculées différemment. Si tel est bien le cas, alors nous ne devrions rencontrer aucune difficulté en essayant d'intégrer le line mixing linéaire dans nos codes. Se reposera bien sûr la question de la construction de l'arbre d'échantillonnage des raies du Chap. 3, mais même sur ce terrain rien ne devrait changer de façon radicale. Par contre, pour le line mixing non-linéaire d'autres questions se poseront certainement et il faudra comprendre si la nonlinéarité en question fait partie, ou non, des classes de non-linéarité que nous savons aujourd'hui aborder avec Monte Carlo [Dauchet et al., 2018].

5.3.2 Le hors équilibre thermodynamique local (NLTE)

Nos estimations de grandeurs radiatives en atmosphère terrestre se sont toutes faites sous hypothèse d'équilibre thermodynamique local (LTE). Cette hypothèse n'est valable que lorsque la densité de molécules est suffisamment importante pour permettre un grand nombre de collisions en des temps courts en comparaison du temps de désexcitation des molécules. En haute atmosphère cependant, les collisions sont beaucoup plus rares du fait de la faible densité : elles ne relaxent pas vers un équilibre local. Ainsi, une molécule pourra conserver une forte énergie (par absorption d'un photon provenant du Soleil par exemple) pendant un temps long. En haute atmosphère, toute la cinétique sera décrite en hors équilibre. Les raies spectrales ainsi que le terme source intervenant dans l'équation de transfert radiatif seront différents de ceux du proche équilibre. Ces deux termes dépendront de la population des états énergétiques. Dans ce contexte, il n'y aura plus un strict parallèle entre l'émission et l'absorption comme nous l'avons en LTE. En effet, au Chap. 2, pour trouver le terme d'émission en LTE, nous avons considéré une situation d'équilibre où l'émission et l'absorption étaient égales. Il était donc normal que l'émission fasse intervenir le coefficient d'absorption. En milieu NLTE, ce raisonnement ne fait plus sens.

Dans ce nouveau contexte, l'équation de transfert radiatif aura donc un terme source différent de celui utilisé jusqu'à présent. Pour une seule transition entre deux niveaux énergétiques 1 et 2 dans un milieu avec absorption et émission, l'équation de transfert radiatif s'écrit :

$$\mathbf{u} \cdot \vec{\text{grad}}_X L_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) = -h_{a,\nu}(\mathbf{x}, t)L_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) + j_\nu(\mathbf{x}, t). \quad (5.4)$$

L'absorption est toujours décrite par une raie spectrale $h_{a,\nu}$ et l'émission du milieu par un terme source j_ν . Ces deux termes se forment de la façon suivante :

$$\begin{cases} h_{a,\nu}(\mathbf{x}, t) = \frac{h\nu}{4\pi} (n_1(t)B_{12} - n_2(t)B_{21}) f_\nu(\mathbf{x}, t), \\ j_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) = \frac{h\nu}{4\pi} n_2(t)A_{21} f_\nu(\mathbf{x}, t). \end{cases} \quad (5.5)$$

où dans un modèle à deux niveaux n_1 et n_2 , sont les populations des niveaux énergétiques 1 et 2. Les coefficients A_{21} , B_{12} , B_{21} sont les coefficients d'Einstein. Le profil de raie est décrit par la fonction f_ν . Par la suite le lecteur intéressé par la démonstration de l'Eq. 5.4 pourra se référer à l'annexe B. Dans cette annexe, une plus ample description est donnée pour les coefficients d'Einstein.

En configuration NLTE, l'équation de transfert radiatif fait donc apparaître les distributions de population des états énergétiques. C'était implicitement le cas déjà en LTE, mais alors il était possible de faire appel à la distribution d'équilibre de Boltzmann pour connaître la population de chaque état de rotation-vibration. Celle-ci dépend de la température du milieu. Quelle que soit la nature de la transition (rotationnelle, vibrationnelle ou électronique), en LTE la distribution sera donc toujours décrite par la même température, celle que l'on obtient en résolvant les équations de Navier-Stokes-Fourier. Mais en NLTE, la population des états suit une distribution qui n'est plus

celle de Boltzmann. Nous aurons donc besoin d'une physique qui en chaque point et à chaque instant ne prévoit pas seulement la distribution des vitesses des molécules mais prévoit la distribution conjointe des vitesses, des états de rotation et des états de vibration. Cependant, une telle modélisation physique est difficile et nous rencontrons plus communément des modèles qui font l'hypothèse de l'indépendance des niveaux de rotation, vibration et translation et où nous continuons à accepter l'idée que pour chaque famille d'état, la distribution peut être ajustée par une distribution boltzmannienne, mais avec une température différente pour chaque famille. Ainsi, il y aura trois fonctions de distributions qui suivent la forme de Boltzmann : la distribution translationnelle décrite alors par la température cinétique (celle de l'Eq. 2.27), la distribution des états rotationnels par une *température rotationnelle* et la distribution des états vibrationnels par une *température vibrationnelle* (ou plusieurs).

Cette approche conduit donc à un modèle à trois températures [López-Puertas and Taylor, 2001] ; un tel modèle pose de nombreuses questions si nous devons le formuler en espérance pour l'intégrer à nos algorithmes de Monte Carlo. Se pose bien sûr la question d'un majorant sur des raies décrites par des distributions à des températures différentes (sous couvert de connaître cette distribution), mais nous pouvons imaginer que cette question ne serait pas difficile si les températures étaient supposées connues. La vraie difficulté va résider dans le couplage avec la cinétique des populations. En effet, en haute atmosphère, des phénomènes de photodissociations interviennent. Le rayonnement impacte les molécules qui subissent ensuite des transformations chimiques. Donc, s'intéresser au rayonnement à ces altitudes, c'est s'intéresser au couplage rayonnement/cinétique. Mais par rapport à ce que nous avons abordé jusqu'ici, le couplage a lieu dans les deux sens : la cinétique des états impacte le rayonnement et le rayonnement impacte la cinétique des états. Ce type de couplage ne pose pas de problème a priori. Nous avons déjà mentionné tout le travail actuel sur les transferts thermiques couplés par la méthode de Monte Carlo : là aussi le couplage du rayonnement avec la conduction et la convection est dans les deux sens et cela ne pose plus de difficultés particulières. Pour le couplage entre rayonnement et cinétique dans la haute atmosphère, le point difficile sera probablement du côté des non-linéarités de ce couplage. Sont-elles fortes ? Peut-on les aborder de la même façon que la non-linéarité du rayonnement thermique pour le couplage des transferts thermiques [Tregan, 2020] ? Les perspectives de recherche sur le NLTE en Monte Carlo nous semblent donc devoir se penser en collaboration étroite avec les communautés pensant à Monte Carlo pour des couplages non-linéaires dans des domaines divers, bien sûr avec les chimistes dont nous avons parlé au Chap. 1, mais aussi avec les spécialistes de génie des procédés photo-réactifs (photobioréacteurs, photosynthèses artificielles) où le rayonnement, avec une dimension spectrale forte, est couplé avec l'électromagnétisme et la physico-chimie de la photosynthèse [Dauchet, 2012, Charon, 2017, Gattepaille, 2021].

5.4 Transfert radiatif : modèles étendus

5.4.1 La polarisation

Dans ce que nous connaissons de la littérature du transfert radiatif, la question de la polarisation se pose essentiellement à l'occasion de l'analyse des phénomènes de diffusion en volume et de réflexion pariétale. Nous n'avons pas non plus croisé la question de la polarisation dans la littérature de spectroscopie moléculaire tournée vers la modélisation des raies d'absorption aux fréquences qui nous intéressent (les transition ro-vibrationnelles pour l'essentiel). Nous faisons donc ici l'hypothèse qu'il n'existe pas de questions scientifiques nous concernant où un lien direct est fait entre polarisation et spectroscopie moléculaire d'absorption/émission. Nous pourrions donc avoir envie de conclure qu'il est facile d'étendre nos algorithmes de Monte Carlo avec échantillonnage des transitions à des problématiques de transferts radiatifs polarisés puisqu'il suffirait de reprendre ce qui existe pour la polarisation en diffusion/réflexion et y rajouter les échantillonnages de transition tels que nous les avons proposés pour l'émission et l'absorption moléculaire qui serait indépendante de la polarisation.

Cependant, le point essentiel de notre proposition est que le couplage avec la spectroscopie

moléculaire d'absorption passe par les collisions nulles. Or, les algorithmes de Monte Carlo avec polarisation sont des algorithmes vectoriels : il y a toujours un unique chemin, mais le poids de Monte Carlo construit à l'aide de ce chemins est un vecteur. Pouvons-nous encore proposer un algorithme à collisions nulles dans un tel contexte ?

En toute généralité, la réponse à cette question n'est pas du tout triviale. Même si nous ne regardons que la diffusion, dans l'équation de transfert radiatif avec polarisation telle que nous la rencontrons dans les écrits fondateurs, portant sur le vecteur de Stockes que nous noterons \vec{S} (qui caractérise à la fois la luminance et l'état de polarisation), il y a bien un terme qui a une forme semblable à celui de l'atténuation par extinction. Mais ce terme n'est pas de la forme $-k_{e,\nu}\vec{S}$. Il est matriciel : $k_{e,\nu}$ est remplacé par une matrice. Avant même de s'occuper des sources venant d'autres directions, l'équivalent de l'extinction par diffusion le long du chemin inclut donc aussi un changement de l'état de polarisation avec, pour chaque composante du vecteur de Stockes, des contributions dépendant des autres composantes. Nous ne pouvons donc plus regarder cette "atténuation" comme une distribution de libre parcours correspondant à des événements de collisions. Parler de "collision nulle" n'est donc pas immédiat.

En résumé, l'équation de transfert radiatif avec polarisation porte sur le vecteur de Stockes et s'écrit en milieu participant (absorbant, émissif et diffusif) :

$$\frac{\partial \vec{S}(\mathbf{x}, \mathbf{u})}{\partial \sigma} = [\kappa_{ext}] \vec{S}(\mathbf{x}, \mathbf{u}) + [\kappa_{em}] \vec{S}_B(\mathbf{x}, \mathbf{u}) + \int_{4\pi} [Z(\mathbf{x}, \mathbf{u}, \mathbf{u}')] \vec{S}(\mathbf{x}, \mathbf{u}') d\mathbf{u}', \quad (5.6)$$

avec :

- \mathbf{u} le vecteur directeur de la ligne de visée
- σ l'abscisse sur la ligne de visée et $\mathbf{x} = \sigma \mathbf{u}$ la position correspondante
- \vec{S} le vecteur de Stokes représentant l'état de polarisation du rayonnement se propageant en \mathbf{x} dans la direction \mathbf{u}
- $[\kappa_{ext}]$ la matrice d'extinction 4×4
- $[\kappa_{em}]$ la matrice d'émission 4×4
- \vec{S}_B le vecteur de Stokes pour l'émission
- $[Z(\mathbf{x}, \mathbf{u}, \mathbf{u}')] la matrice de diffusion 4×4 en \mathbf{x} , pour une direction incidente \mathbf{u}' et une direction après diffusion \mathbf{u} .$

Comme les paramètres $[\kappa_{ext}]$, $[\kappa_{em}]$ et $[Z(\mathbf{x}, \mathbf{u}, \mathbf{u}')] de cette équation sont matriciels, notamment la matrice d'extinction, cette équation n'est pas une équation cinétique au sens où nous l'entendons dans cette thèse et le concept de collision nulle ne s'applique pas directement.$

Reste que les algorithmes de Monte Carlo utilisés pour le transfert radiatif avec polarisation dans l'atmosphère terrestre sont des algorithmes non modifiés de façon radicale par rapport à ceux du transfert non polarisé (voir notamment le travail de Céline Cornet autour du code 3DMCPOL [Cornet et al., 2010]). D'après ce que nous comprenons de ces algorithmes, la raison principale de cette proximité avec le transfert radiatif usuel est que la physique de la polarisation en volume est pensée en termes de section efficace, c'est-à-dire sous l'hypothèse de diffuseurs distribués en volume et suffisamment éloignés les uns des autres par rapport à la longueur d'onde pour que nous puissions nous appuyer sur l'hypothèse de diffusion indépendante. Sous cette hypothèse, toute la physique électromagnétique d'interaction d'un rayonnement incident avec un diffuseur (e.g. un cristal de glace, une molécule pour la diffusion de rayleigh) peut être vue comme quasi-ponctuelle et le concept de libre parcours reste pertinent, même avec polarisation. Nous retrouvons alors la possibilité d'ajouter une absorption moléculaire raie-par-raie à ces algorithmes. Donc, si nous partons d'un algorithme de Monte Carlo pour le transfert radiatif avec polarisation dans l'atmosphère terrestre, alors il nous semble assez immédiat de le passer en raie-par-raie avec échantillonnage des transitions si le besoin s'en fait sentir.

Cependant, à notre connaissance, ces algorithmes sont conçus d'une façon analogue, en partant des sources de rayonnement et en suivant l'évolution de leur polarisation le long du chemin. Notamment, à chaque événement de diffusion, la nouvelle direction est échantillonnée selon une fonction de phase qui dépend de la polarisation. Or, dans notre travail, nous avons surtout mis en avant des algorithmes réciproques où typiquement nous cherchons à construire la luminance en un point dans une direction donnée en remontant un chemin jusqu'à des sources. Dans ce cas, ce n'est que lorsque les sources sont atteintes que nous connaissons la polarisation initiale et que nous pouvons reconstruire l'histoire de polarisation. Donc, naïvement, une approche réciproque demanderait de savoir à l'avance quelle source va être rencontrée, combien de diffusions auront eu lieu d'ici là, comment la polarisation aura évolué à chacune de ces diffusions, ce qui semble impossible ou demanderait des stratégies de pondération appliquées une fois la source trouvée. Cela impliquerait un archivage de toute l'histoire du chemin, au moins de son histoire angulaire. Nous avons commencé à essayer d'explorer la littérature sur cette question et elle ne nous semble pas abondante. Encore une fois, quelle que soit la solution retenue pour définir des chemins remontant jusqu'aux sources, la question qui se posera à nous sera de déterminer si la solution en question est compatible avec une approche en événement fictif qui permettra le couplage avec la spectroscopie. Le transfert radiatif polarisé est une physique du transport et il ne fait aucun doute qu'une formulation intégrale existe pour le propagateur et que d'une façon ou d'une autre cela permet de concevoir des algorithmes de Monte Carlo réciproques, mais au stade actuel nous ne savons pas énoncer ce que pourrait être un algorithme de Monte Carlo raie-par-raie réciproque, même dans le cadre restreint de l'atmosphère terrestre.

5.4.2 La variation spatiale de l'indice de réfraction

Cette sous-section se consacre à la question du transfert radiatif avec indice de réfraction. Dans ce contexte, l'équation de transfert radiatif avec un indice de réfraction variable spatialement sera nommée ETRR (Équation de Transfert Radiatif avec indice de Réfraction). Jusqu'à présent les chemins parcourus par les photons suivaient des trajectoires rectilignes : l'indice de réfraction était uniforme et les photons se propageaient à vitesse constante. Dans un milieu à indice de réfraction hétérogène, la vitesse des photons est décrite par $\mathbf{v} = c/(n_\nu)\mathbf{u}$, avec n_ν l'indice de réfraction. Dans un tel milieu, les photons suivent des trajectoires courbes : les chemins ne sont plus des lignes droites.

Généralement, dans l'atmosphère terrestre l'indice de réfraction varie peu sur la verticale. Mais pour des mesures au limbe, la couche atmosphérique traversée deviendra importante et les effets de courbure seront perceptibles (voir Fig. 5.1). Cette considération est valable pour la Terre mais aussi

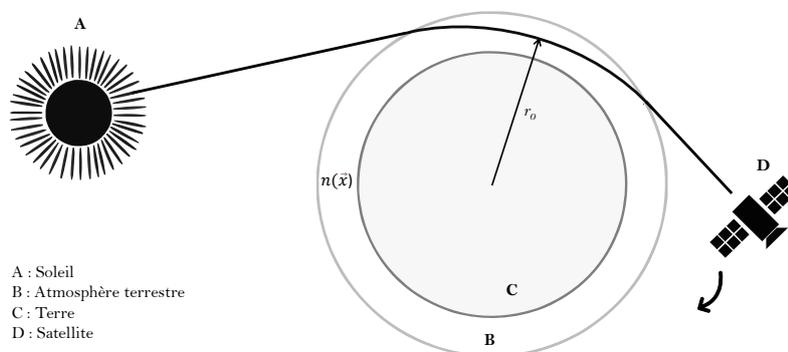


FIGURE 5.1 – Effet de l'indice de réfraction à l'échelle planétaire. Pour des observations au limbe, les rayons lumineux parcourent des distances importantes et les effets d'indice doivent être pris en compte.

pour les autres planètes. Il y a donc un enjeu associé à la modélisation d'un tel rayonnement reçu

par des satellites.

Si l'objectif est d'introduire un champ prescrit d'indice de réfraction dans nos estimations, alors l'implémentation peut se faire très simplement. En effet, il existe déjà des méthodes Monte Carlo qui se proposent de traiter cette question [Liu et al., 2004, Huang et al., 2005, Xia et al., 2006]. Il s'agit la plupart du temps de discrétiser le milieu en une multitude de couches. Dans une seule couche, la propagation est rectiligne, exactement comme dans notre proposition. C'est dans le passage d'une couche à l'autre que le rayon change de direction de propagation pour prendre en compte le fait que l'indice de réfraction est différent dans les deux couches. La modélisation de l'indice de réfraction lui-même, en fonction des conditions atmosphériques terrestres, fait l'objet de paramétrisations. Dans ce contexte, nous pourrions utiliser le modèle de [Ciddor, 1996], qui semble être aujourd'hui pris comme référence par la communauté du transfert radiatif atmosphérique. Ainsi, ayant un modèle de l'indice de réfraction atmosphérique et en appliquant une discrétisation du milieu, résoudre l'ETRR serait praticable. Par ailleurs, d'autres domaines que la physique atmosphérique utilisent ce modèle. Ainsi, en synthèse d'images, l'ETRR est résolue pour obtenir des rendus où l'indice de réfraction joue un rôle non négligeable [Stam and Languéno, 1996, Ihrke et al., 2007, Ament et al., 2014], comme pour le rendu des mirages par exemple. Qu'apporterait alors un travail de formulation intégrale semblable à celui que nous avons mené jusqu'ici ?

Nous pensons encore une fois à des questions de couplage. Que ce soit pour la Terre ou dans d'autres contextes, il s'agit de situations où la modélisation de l'indice de réfraction n'est pas triviale et où il y aurait un intérêt à penser un algorithme de Monte Carlo qui estimerait la luminance en un point en résolvant conjointement le transfert radiatif, la spectroscopie moléculaire, et la physico-chimie permettant de déterminer l'indice de réfraction. Cette question s'est posée en parallèle d'une question très voisine dans le cadre de la physique des plasmas : résoudre par Monte Carlo l'équation de Boltzmann pour des particules chargées qui sont soumises à un champ de force hétérogène, sachant que la modélisation de ce champ de force se traduit par une question numérique difficile [Hagelaar, 2008]. Pour ces plasmas, les effets de courbure sont remplacés par des effets d'accélération, mais la question est fondamentalement la même : pouvons-nous concevoir une approche dans le même esprit que celle des événements fictifs, permettant au sein d'un seul Monte Carlo de coupler une équation de Boltzmann avec une autre physique, mais sachant que cette autre physique ne passe plus par des événements de collisions ?

Pour le transfert radiatif, il s'agit donc de coupler l'ETRR à une phénoménologie qui ne se pense plus en collision. Inspirons-nous encore une fois du travail de Mathieu Galtier. Lorsqu'il a proposé la revisite formelle du concept de collision nulle, qui a permis le couplage avec la spectroscopie, c'était sur la base d'une compréhension très affinée de l'équation de transfert radiatif et des images statistiques sous-jacentes. C'est de cette façon qu'il a pu voir que lorsque nous rajoutons des collisions nulles, pour faire en sorte que l'espace des chemins puisse être traversé malgré le fait que le champ de coefficient d'extinction est inconnu, cette traversée du champ sans le connaître ouvrait la porte à un couplage : un "chemin spectroscopique" pouvait être initié à chaque collision pour explorer statistiquement l'information portée par le modèle spectroscopique et compenser le fait qu'un majorant du coefficient d'extinction avait été utilisé au lieu de celui de la spectroscopie. Nous allons comme lui chercher à suivre des chemins sans connaître exactement le champ d'indice de réfraction, avec l'idée que le long de chacun de ces chemins radiatifs, il nous faudra initier d'autres "chemins d'indice de réfraction" qui exploreront statistiquement la physico-chimie et l'électromagnétisme responsables du champ d'indice. Et comme dans son cas, cela ne sera possible qu'avec une compréhension très affinée du transfert, donc de l'ETRR.

Or l'ETRR reste encore peu travaillée dans la littérature du transfert radiatif. La traduction en termes de fonction de distribution de la courbure des rayons est en effet très difficile, au point que la communauté n'a pas encore établi un consensus total quant à l'ETRR elle-même : même si une forme de convergence commence à apparaître, plusieurs ETRR différentes existent encore qui ne sont pas compatibles.

Pourtant, au départ, la démarche est la même que celle que nous avons adoptée dans le Chap. 2 lorsque nous avons établi l'équation de Boltzmann. Il s'agit de penser la conservation du nombre de particules dans l'espace des phases. Sauf que cette fois-ci, il est essentiel de tenir compte du fait que, pour les photons, la fonction de distribution est définie dans l'espace des phases position-direction-fréquence et non plus dans un espace des phases position-vitesse. Nous laisserons ici de côté la dimension fréquentielle car les photons conservent leur fréquence lors de leurs déplacements, notamment au moment des diffusions que nous considérons comme conservatives. Nous considérons donc un domaine $\Omega = \Omega_X \times \Omega_U$ et intéressons-nous à l'évolution du nombre de photons dans Ω entre deux instants. Tout se présente alors exactement comme nous l'avons décrit à la Sec. 2.2.1 à la seule différence que pour les molécules de Boltzmann, nous avons $\Omega = \Omega_X \times \Omega_V$ où Ω_V était un sous-domaine de l'espace des vitesses. Ici Ω_U est un sous-domaine de l'espace des directions. Le changement semble anodin, mais c'est pourtant dans ce passage à l'espace des directions que réside toute la difficulté.

L'espace des directions est défini sur la sphère unité. Dans notre domaine sur la sphère unité Ω_U , il va falloir définir des flux à la frontière pour établir le nombre de photons qui, à une position, changent de direction pendant un temps dt . Seulement, définir des vecteurs densité de flux est impossible sur la sphère unité car aucune base vectorielle n'y est définie. Il va falloir passer de la sphère unité à un autre espace où nous pouvons définir un espace vectoriel. Cet espace s'appelle une carte (voir Fig. 5.2). Une fois les flux définis sur la carte, une équivalence nous permet de revenir

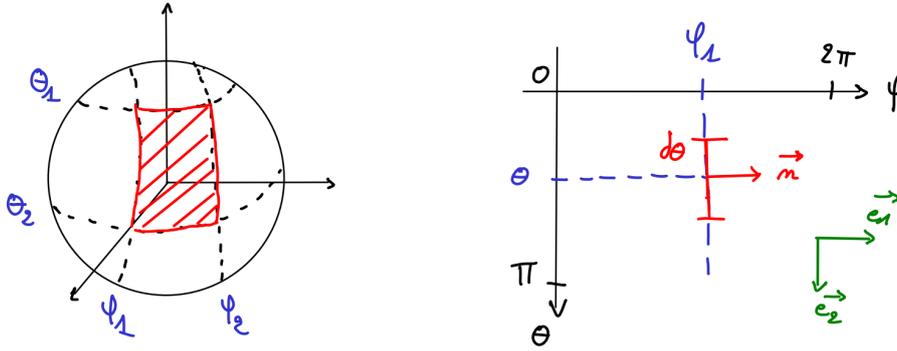


FIGURE 5.2 – Passage de la sphère unité sur S^2 (figure de gauche) à une carte dans \mathbb{R}^2 (figure de droite) où un espace vectoriel est définissable. Le domaine hachuré en rouge représente Ω_U . Sur la carte, il est possible de travailler sur une frontière du domaine et de quantifier des vecteurs.

sur la sphère unité. Le besoin de cette double transformation est le lieu d'une première difficulté.

Il y a ensuite une autre subtilité. En effet, pour savoir dans quelle mesure les photons traversent la frontière du domaine Ω_U pendant dt , il faut définir une variation temporelle du vecteur direction. Dans le cas des molécules dans l'espace des vitesses, la variation temporelle de la vitesse \mathbf{v} est donnée par l'accélération. Pour les photons dans l'espace des directions, il faut exprimer les variations de la direction dans le temps en lien avec la courbure des rayons ce qui oblige à passer dans une vision héritée de l'optique géométrique et la retraduire dans une description en densité en accord avec la pensée de Boltzmann.

En suivant ces deux étapes, j'aboutis à la même version de l'ETRR que dans [Pomraning, 1968, Tualle and Tinet, 2003, Khan and Jiang, 2003, Shendeleva, 2004]. Pour la démonstration, le lecteur peut se référer à [Nyffenegger-Péré, 2024]. En stationnaire, cette ETRR est de la forme suivante :

$$\mathbf{u} \cdot \vec{\text{grad}}_X \tilde{L}_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) + \zeta(n_\nu(\mathbf{x})) \cdot \vec{\text{grad}}_U \tilde{L}_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) = -k_{e,\nu}(\mathbf{x}, t) \left[\tilde{L}_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) + \tilde{L}_\nu^*(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) \right], \quad (5.7)$$

avec

$$\zeta = \frac{1}{n_\nu(\mathbf{x})} \left(\vec{\text{grad}}_X (n_\nu(\mathbf{x})) - \left[\vec{\text{grad}}_X (n_\nu(\mathbf{x})) \cdot \mathbf{u} \right] \mathbf{u} \right), \quad (5.8)$$

et

$$\tilde{L}_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) = L_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t)/n_\nu(\mathbf{x}, t)^2. \quad (5.9)$$

Certains auteurs contestent cette expression [Ferwerda, 1999, Premaratne et al., 2005, Wang et al., 2014]. Les articles de [Wang et al., 2014, Galaktionov, 2018] font une mise au point des propositions existantes en laissant entendre que des recherches supplémentaires doivent être entreprises. Mais dans notre contexte, étant donné l’objectif de résolution par Monte Carlo que nous nous sommes fixé, l’essentiel est que dans tous ces articles l’ETRR est proche de l’ETR usuelle, portant maintenant sur le rapport de la luminance sur le carré de l’indice. Nous y retrouvons la dérivée angulaire de la luminance, celle décrite par le terme $\vec{\text{grad}}_U(L_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t))$, comme traduction de la courbure des rayons.

Ainsi, à travers des développements formels encore incertains, tous les auteurs aboutissent à une équation qui a beaucoup de points communs avec l’équation de Boltzmann que nous avons construite au Chap. 2, le gradient angulaire jouant le rôle de la divergence dans l’espace des vitesses (nous reportons ici l’Eq. 2.22 de la Sec. 2.2.1) :

$$\frac{\partial f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \vec{\text{grad}}_X f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) + \text{div}_V(f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)\mathbf{a}) = -\nu [f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) - f^*(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)]. \quad (5.10)$$

Si la question est de penser un algorithme de Monte Carlo résolvant ces deux équations (Eq 5.7 et Eq. 5.10), l’une en la couplant avec un modèle de l’indice de réfraction, l’autre en la couplant avec un modèle de l’accélération, alors la difficulté est essentiellement la même : le long de chemins échantillonnés pour résoudre une équation de Boltzmann, faire naître des chemins qui rendent compte d’une physique apparaissant à l’intérieur d’une dérivée dans l’espace des vitesses (ou des directions).

Et effectivement, ces opérateurs de dérivation sont très différents des opérateurs collisionnels. Mais des stratégies de couplage ont déjà été explorées pour des opérateurs voisins. Dans son travail de thèse [Ibarrart, 2020], Loris Ibarrart fait référence à l’idée de coupler une équation de dérive-diffusion avec une physique donnant le champ de dérive. L’idée est bien de faire naître des chemins et d’utiliser la double randomisation pour un terme de dérivée spatiale sans aucun lien avec l’idée de collision. Sa question est posée dans l’espace géométrique alors que la nôtre est dans l’espace des vitesses, mais le voisinage est étroit. De plus, la thèse de Paule Lapeyre [Lapeyre, 2021] a apporté des ingrédients nouveaux concernant le calcul par Monte Carlo de dérivées angulaires. Nous disposons donc d’une solide base de modélisations pour les deux dérivées de la luminance par rapport aux angles θ et ϕ qui sont à l’origine du terme $\vec{\text{grad}}_U(L_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t))$. Donc la question reste ouverte.

Pour la partie purement radiative, la priorité sera de tirer au clair les sources d’incompréhension associées aux différentes versions de l’ETRR. Il ne sera en effet pas possible d’explorer ces perspectives tant que nous ne saurons pas avec certitude comment la courbure des rayons se traduit en termes de densité dans l’espace des phases, et surtout tant que nous ne nous serons pas familiarisés avec les images de transport associées.

Conclusion et perspectives

La suite du projet MCG-Rad

Nous avons montré au Chap. 4 que nos calculs Monte Carlo raie-par-raie sont praticables pour l'estimation de flux intégrés spatialement et temporellement, typiquement pour l'estimation de forçages radiatifs. Dans le cadre du projet MCG-Rad, l'étape actuelle est donc de diffuser notre code à destination de la communauté des spécialistes du rayonnement atmosphérique et des climatologues. Ce n'est pas une question de recherche mais une question d'ingénierie informatique. Quelle est cette question ? Où sont les difficultés ?

1. Un premier point sera de décider si nous diffusons les arbres binaires pour l'échantillonnage des transitions ou si nous diffusons le code qui les construit, en demandant à l'utilisateur de les produire lui-même en fonction de ses besoins (notamment des espèces moléculaires d'intérêt, de la plage de pression et de température, etc ...). À première vue, il semblerait qu'il n'y ait pas d'intérêt à stocker les arbres comme des bases de données car ils occupent un volume mémoire conséquent et que, pour la Terre, leur calcul est relativement rapide. Il est donc très probable que nous ne ferons que diffuser les codes de génération d'arbres.
2. Une deuxième point concerne l'accès à la donnée climatique. Pour faire un calcul de forçage à partir de la trajectoire climatique simulée par un GCM, il n'est pas envisageable de télécharger l'ensemble des profils atmosphériques de toutes les colonnes à tous les instants. Mais nous avons vu que cela n'est pas nécessaire. En pratique, notre algorithme échantillonne entre cent mille et un million de paires position/date et au total nous n'utilisons donc au maximum qu'un million de profils. De plus, cet échantillonnage des profils est uniforme en espace et en temps et ne dépend donc pas de la trajectoire du GCM. Cela signifie que nous pouvons séparer le Monte Carlo en deux étapes : échantillonner ce million de paires position/date, puis aller chercher les colonnes correspondantes (par exemple à travers un accès web aux gros systèmes de stockages) et poursuivre le reste des échantillonnages une fois ces profils rapatriés. Nous nous retrouvons ainsi, sur la machine de calcul, avec des tailles de données tout à fait manipulables. Pour autant, il va falloir mettre en œuvre cette stratégie d'un point de vue informatique ce qui va certainement demander un temps de développement conséquent.
3. Un troisième point important en terme de développement est d'implémenter le calcul des sensibilités. Nous avons ouvert la voie avec des résultats préliminaires inspirés de la thèse de Nada Mourtaday (Chap. 4) mais la stratégie de développement correspondante reste à mettre en place : quels types de sensibilités prévoyons-nous de calculer dans la version standard du code ? Comment l'utilisateur définit-il le paramètre notamment pour des paramètres qui modifient l'intégralité du profil ? Prévoyons-nous à terme des calculs de sensibilités géométriques, par exemple des sensibilités à l'altitude des niveaux bas et haut des nuages, etc ?
4. Le quatrième point concerne la diffusion. Là encore, nous n'avons fait que des premiers tests avec l'exemple d'un cirrus assez épais pour que les effets de diffusions soient perceptibles même dans l'infrarouge, mais ces calculs demandent une validation plus rigoureuse que celle que nous avons proposée jusqu'ici. Cette validation fine sera plus délicate que celle des calculs en ciel

clair car il n'existe que peu de codes en raie-par-raie et avec diffusions, mais elle est essentielle avant que nos codes puissent être distribués.

5. Le cinquième point concerne l'implémentation de la partie solaire. Nous n'en avons pas parlé dans la thèse (nous n'avons traité que l'infrarouge thermique) mais aucun travail de formulation supplémentaire n'est nécessaire et nous avons commencé à préparer l'implémentation des algorithmes. Là encore, la question sera une question de convergence entre nos résultats et ceux d'autres codes de la communauté.

En sortant des questions d'ingénierie, depuis le début, nous avons initié une autre direction de recherche concernant les nuages tridimensionnels. C'est une question fondamentale pour des analyses de forçages radiatifs. Au début de notre thèse, nous pensions partir directement des algorithmes conçus par Najda Villefranque pour le traitement des champs nuageux 3D réalistes (typiquement ceux issus de calculs LES [Villefranque et al., 2019]). Le principe de ces algorithmes est basé sur une grille hiérarchique sur le domaine spatial. Comme nous n'avons pas encore exploré en détail la stratégie d'échantillonnage des raies spectrales, les deux questions étaient trop intriquées et le travail n'était pas efficace. C'est à ce stade que nous avons initié la stratégie de construction des arbres spectraux du Chap. 3. Même si nous nous sommes écartés temporairement des grilles accélératrices spatiales issues de la synthèse d'images, c'est bien une pensée héritée de la synthèse d'images qui a piloté nos réflexions. Nous avons fait un pas d'écart mais sans jamais perdre le contact. Maintenant que notre approche spectrale s'est précisée, il est possible d'ouvrir de nouveau l'idée de penser conjointement la grille spatiale et l'arbre binaire sur le domaine fréquentiel. Nous aurons ainsi une proposition pour faire un calcul intégré sur la Terre avec des nuages 3D. Cela soulèvera une autre question car dans une approche systématique, les données seraient trop imposantes pour traiter toute la Terre (un nuage 3D par colonne et par date!). Mais c'est certainement en d'autres termes que la question se posera, avec des distributions de formes nuageuses simplifiées ou une information nuageuse résumée par quelques champs typiques issus des LES nuageux, etc. En tout cas, il ne devrait pas y avoir de problème à intégrer cette donnée tridimensionnelle au cœur de chaque colonne le jour où elle sera disponible. La thèse de Raphaël Lebrun s'intéresse à cette question de façon spécifique en ouvrant encore une autre piste : reconstruire à la volée le champ 3D nuageux en même temps que nous construisons les chemins radiatifs de diffusion multiple.

Mise en œuvre dans d'autres contextes

Notre proposition ne se limite pas à un milieu atmosphérique terrestre et d'autres perspectives s'ouvrent dans tous les contextes où la modélisation du transfert radiatif impose de faire appel à une spectroscopie moléculaire. En combustion, la problématique est de modéliser un rayonnement dans un milieu à haute température. Utiliser un modèle en raie-par-raie est alors plus complexe du fait de la quantité de raies spectrales à prendre en compte. Il ne faut plus utiliser HITRAN (qui compte quelques millions de raies) mais HITEMP (qui en compte des centaines de millions). Toute une réflexion doit s'enclencher sur l'utilisation de notre arbre binaire avec un tel nombre de raies. Par ailleurs, dans une chambre de combustion, les variations de pression sont peu importantes. Ce sont les variations de température qui jouent un rôle majeur. Les questions d'interpolation en pression vont donc se simplifier mais les interpolations en température seront essentielles. Mathieu Galtier avait déjà exploré des configurations de combustion avec son algorithme initial et les résultats étaient très convaincants. Nous sommes donc très optimistes quant à la possibilité de faire des calculs tridimensionnels en raie-par-raie typiquement dans les chambres de combustion et les fours industriels. Cette perspective est un débouché explicite du projet ANR ASTORIA qui faisait appel à une version qui nécessite un nouvel algorithme et une structuration de la donnée adaptée à un maillage non structuré (à l'inverse des LES où est celui-ci est structuré) pour construire des images de nappes laser en diffusion multiple au sein d'une chambre de combustion [Sans et al., 2021], l'idée étant de remplacer les k-distributions utilisées par un calcul raie-par-raie.

Dans le même esprit, le projet ANR RaD³-net a récemment débuté. Son objectif est de construire

des images d'atmosphères planétaires tridimensionnelles (au sens de la sphéricité de la planète) en présence de diffusions nuageuses (Titan, Mars et Vénus). Là encore, les calculs sont pour l'instant effectués avec des k-distributions mais dès le lancement du projet, la question a été ouverte de permettre le passage à un calcul raie-par-raie en exploitant notre stratégie d'échantillonnage des transitions. Cependant, en planétologie, nous nous retrouverons dans des configurations où, comme en combustion, les températures sont très élevées (donc beaucoup de raies à prendre en compte) et aussi avec toute la complexité thermodynamique typique d'une atmosphère planétaire notamment les mêmes très fortes variations de la pression que celles que nous avons dû gérer pour la Terre.

Dans ces deux champs applicatifs, toute la partie formelle fondant nos algorithmes restera inchangée. Se reposera la question de produire et utiliser des arbres binaires spectraux adaptés aux nouvelles contraintes. Ils seront nécessairement de beaucoup plus grosse taille mais, au sein de l'entreprise Meso-Star qui fait partie du projet MCG-Rad, des développements sont en cours permettant un accès efficace à des arbres dépassant la taille mémoire disponible. Là encore, la question a été anticipée et nous pouvons imaginer ces extensions avec confiance.

Autres couplages

En ayant pris le temps de revisiter la proposition de Mathieu Galtier en termes d'un couplage du transfert radiatif avec la spectroscopie moléculaire, j'ai été confronté à une assez grande diversité de travaux de recherches s'intéressant à la question de la simulation de physiques couplées à l'aide de la méthode de Monte Carlo. À la fin de cette thèse, c'est la pensée du couplage qui domine les perspectives telles que je peux les percevoir.

Si notre méthode en raie-par-raie ne coûte pas cher en taille mémoire et en temps de calcul, pourquoi ne pas l'implémenter dans de nombreux codes modélisant le transfert radiatif ? Par exemple, dans certains codes de combustion, il n'y aurait aucune nécessité de représenter la physique de l'absorption moléculaire avec autant de détails que nous l'avons fait ici. Nous savons qu'un modèle en k-distributions est suffisant dans la majorité des études industrielles. Mais choisir une k-distributions n'est jamais immédiat. Combien de bandes, quelle quadrature, combien de points de discrétisation, quelle stratégie pour la gestion des mélanges de gaz ? Dans chaque famille de configurations, toutes les réponses à ces questions existent, mais y accéder demande un savoir-faire de spécialité. Comme nos temps de calculs sont raisonnables, peut-être qu'un intérêt de notre proposition serait de permettre aux combustionnistes de partir de la spectroscopie moléculaire d'origine, en évitant l'étape de modélisation sur des bandes spectrales. Bien sûr, cela n'ôte rien à la richesse scientifique des modèles de bandes qui réussissent le tour de force de résumer avec quelques paramètres l'information portée par des milliers de raies d'absorption. Ceux-ci sont indispensables en termes intuitifs et en termes de représentations intégrées de la physique spectrale. Il y a d'ailleurs fort à parier que nous finirons un jour par faire appel aux modèles de bande pour mieux échantillonner les transitions ou mieux échantillonner les fréquences dans notre approche. Mais il ne s'agirait alors que de converger plus rapidement vers la même solution correspondant à la spectroscopie moléculaire.

Les combustionnistes non spécialistes de la physique du transfert radiatif pourraient trouver utile de savoir qu'il leur suffit de regarder les barres d'erreur du Monte Carlo pour savoir à quelle précision ils évaluent les contributions radiatives, sans avoir à intégrer une couche supplémentaire de modélisation en bandes. En ayant été au contact des développeurs du code Stardis¹ qui résout par Monte Carlo des problèmes de thermique couplée, je pense surtout à ce type de perspectives avec l'idée de rajouter une émission/absorption moléculaire dans des contextes de thermique industrielle où le rayonnement est couplé avec la convection dans les fluides et avec la conduction dans les parois solides. Cela pourrait être relativement simple lorsque le couplage entre rayonnement et conduction/convection est linéaire, c'est-à-dire quand la luminance de Planck peut être linéarisée dans sa

1. <https://www.meso-star.com/projects/stardis/stardis.html>

dépendance à la température. Mais les problèmes de combustion et de thermique industrielle sont à haute température et cette linéarisation est souvent très discutable. Nous rentrons alors dans le domaine de Monte Carlo non-linéaire [Dauchet et al., 2018, Tregan, 2020].

Depuis la thèse de Jean-Marc Tregan, le code Stardis intègre un algorithme de Monte Carlo non-linéaire pour le couplage avec un rayonnement de surface proportionnel à σT^4 . La voie est donc ouverte, mais pour passer à du spectral en modèle raie-par-raie dans les parties fluides, il faudrait apprendre à gérer la non-linéarité de la fonction de Planck à chaque fréquence, et pas seulement de son intégrale. C'est une question que nous n'avons pour l'instant pas encore ouverte. Dans le même esprit, mais pour revenir plus étroitement à notre sujet de thèse, nous avons déjà mentionné la question du line mixing non-linéaire. Malgré l'aide des spectroscopistes participant au projet MCG-Rad, je constate avec regret que nous n'avons pas encore réussi à les suivre dans cet axe de modélisation. Avant de réfléchir à la déclinaison du line mixing au sein d'un algorithme de Monte Carlo, il faut d'abord que nous prenions le temps d'implémenter leurs modèles de façon usuelle. Mais ensuite, il sera très intéressant de regarder en détail le type de non-linéarité que font apparaître les modèles les plus avancés et d'évaluer s'il s'agit de non-linéarités pour lesquelles des algorithmes de Monte Carlo peuvent déjà exister. Le courant de recherche sur les algorithmes de Monte Carlo non-linéaires à base d'arbres branchés est aujourd'hui très actif et il est donc intéressant d'ajouter le line mixing à la liste des questions en cours.

Avec la question du hors équilibre en haute atmosphère terrestre, c'est encore une question de non-linéarité à laquelle nous serons probablement confrontés. Nous avons vu qu'il faudra envisager un couplage entre le transfert radiatif et une cinétique de la haute atmosphère permettant de prédire les états énergétiques des molécules rayonnantes. Au minimum, ce couplage sera réciproque, au sens où le rayonnement, via la spectroscopie, dépendra de la cinétique des états, et cette cinétique sera elle-même impactée par le rayonnement. Comme pour la cinétique couplée à la thermique telle que nous l'avons abordée en début de thèse, si le couplage est linéaire nous pourrions envisager de construire une statistique de chemins couplée sans branchement, mais si le couplage est non-linéaire (comme pour la dépendance en température de la loi d'Arrhénius), la même question se posera pour le line mixing non-linéaire : s'agit-il d'une non-linéarité pour laquelle nous savons produire une statistique de chemins branchés (le prix du passage au non-linéaire des algorithmes de Monte Carlo sans essaim), et si oui est-ce que ces chemins branchés sont utilisables en pratique (convergence, nombre de branches et niveau de récursivité). Il est certain que dans tous ces contextes, les travaux de Guillaume Terrée et Jean-Marc Tregan nous serviront de point de départ [Terrée, 2015, Tregan, 2020, Terrée et al., 2022, Tregan et al., 2022].

Un des acteurs actuels de cette famille de recherches est Abderrahim Sahim au laboratoire RAP-SODEE dont les travaux de thèse en cours s'inscrivent dans la suite de ce que nous avons proposé en cinétique chimique. La dépendance non-linéaire de la vitesse de réaction à la température est au cœur de ses préoccupations et ce travail résonne avec l'équipe de l'Institut Pascal qui, notamment dans le cadre de la thèse de Daniel Yaacoub, s'attaque à des questions très proches liées à la modélisation des procédés photo-réactifs. Il y a donc une dynamique en cours autour de toutes ces questions de non-linéarités dans lesquelles pourront s'inscrire les pistes de recherche que nous venons de soulever.

Nous avons parlé de possibles suites concernant la polarisation, mais ce qui a été le plus motivant dans les revisites de l'équation de transfert radiatif était la question de l'indice de réfraction. Cette question reste très ouverte avec encore beaucoup de travail à fournir pour réussir à décrire complètement la courbure des rayons dans une approche héritée des travaux de Boltzmann, mais surtout pour construire des interprétations solides des modifications résultants de l'équation de transfert radiatif en des termes statistiques. De ce point de vue, la proximité avec la physique des plasmas est très enthousiasmante, avec des questions similaires et des enjeux scientifiques forts. Depuis la thèse de Guillaume Terrée sur la résolution par Monte Carlo de l'équation de Boltzmann où la non-linéarité passe par le terme de collision, des discussions ont été engagées avec des physiciens intéressés par la résolution par Monte Carlo d'autres équations de Boltzmann où une non-linéarité apparaît du fait

d'un couplage via un champ de force (e.g. des électrons décrits par une équation de Boltzmann avec un champ de force qui dépend de la distribution des électrons). Ici, il n'y a plus de rayonnement, mais l'approche cinétique est la même et l'idée dominante reste celle que nous avons explorée au cours de cette thèse : construire des algorithmes de Monte Carlo permettant le couplage de différentes physiques, le faire en partant de l'idée de la double randomisation, et si besoin rajouter des événements fictifs pour permettre cette double randomisation.

Annexe A

Sensibilités en raie-par-raie dans un milieu purement absorbant

Nous allons établir un modèle de sensibilités paramétriques en raie-par-raie lorsqu'un paramètre $\tilde{\pi}$ intervenant sur le champ de concentration varie. Soit l'équation de transfert radiatif où l'absorption n'est causé que par des gaz, c'est-à-dire par N_t raies spectrales :

$$\mathbf{u} \cdot \vec{\text{grad}}_X L_\nu(\tilde{\pi}) = - \sum_i \left\{ h_{a,\nu,i}(\tilde{\pi}) L_\nu(\tilde{\pi}) - h_{a,\nu,i}(\tilde{\pi}) L_\nu^{eq}(T) \right\}. \quad (\text{A.1})$$

Nous introduisons ensuite les transitions nulles notées, $\hat{h}_{a,\nu,i}$. Ainsi nous avons :

$$\mathbf{u} \cdot \vec{\text{grad}}_X L_\nu(\tilde{\pi}) = \sum_{i=1} \left\{ h_{a,\nu,i}(\tilde{\pi}) [L_\nu^{eq}(T) - L_\nu(\tilde{\pi})] - \hat{h}_{a,\nu,i} L_\nu(\tilde{\pi}) + \hat{h}_{a,\nu,i} L_\nu(\tilde{\pi}) \right\}. \quad (\text{A.2})$$

Pour l'instant, notre équation différentielle ne porte que sur la luminance. La grandeur qui nous intéresse est sa dérivée par rapport au paramètre $\tilde{\pi}$. Nous allons donc dériver l'équation précédente par $\tilde{\pi}$ et nommer sa sensibilité $\partial_{\tilde{\pi}} L_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{u}, \tilde{\pi}) = s_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{u}, \tilde{\pi})$.

$$\begin{aligned} \mathbf{u} \cdot \vec{\text{grad}}_X s_\nu(\tilde{\pi}) = \sum_i \left\{ -\hat{h}_{a,\nu,i} s_\nu(\tilde{\pi}) + \hat{h}_{a,\nu,i} s_\nu(\tilde{\pi}) \right. \\ \left. + \partial_{\tilde{\pi}} h_{a,\nu,i}(\tilde{\pi}) [L_\nu^{eq}(T) - L_\nu(\tilde{\pi})] - h_{a,\nu,i}(\tilde{\pi}) s_\nu(\tilde{\pi}) \right\}. \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Ensuite, nous introduisons successivement les probabilités :

- de choisir une transition i , $P_i = \frac{\hat{h}_{a,\nu,i}}{\hat{k}_{a,\nu}}$.
- d'être absorbé $P_{a,\nu,i} = \frac{h_{a,\nu,i}(\tilde{\pi})}{\hat{h}_{a,\nu,i}}$

et sachant que le coefficient d'absorption majorant est $\hat{k}_{a,\nu} = \sum_i \hat{h}_{a,\nu,i}$, nous obtenons :

$$\mathbf{u} \cdot \vec{\text{grad}}_X s_\nu(\tilde{\pi}) = -\hat{k}_{a,\nu} s_\nu(\tilde{\pi}) + \hat{k}_{a,\nu} \sum_i P_i \left[\begin{aligned} & P_{a,\nu,i} \frac{\partial_{\tilde{\pi}} h_{a,\nu,i}(\tilde{\pi})}{h_{a,\nu,i}(\tilde{\pi})} [L_\nu^{eq}(T) - L_\nu(\tilde{\pi})] \\ & + (1 - P_{a,\nu,i}) s_\nu(\tilde{\pi}) \end{aligned} \right]. \quad (\text{A.4})$$

Finalement, dans un milieu hétérogène purement absorbant et défini par une frontière $\partial\Omega$, l'expression précédente admet comme forme intégrale :

$$s_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{x}, \tilde{\pi}) = \int_0^{+\infty} dl p_{\mathcal{L}}(l; \mathbf{x}, -\mathbf{u}, \nu) \left[\begin{array}{l} \mathcal{H}(l > l^{\partial\Omega}(\mathbf{x}, -\mathbf{u})) s_\nu^{\partial\Omega}(\mathbf{y}(\mathbf{x}, -\mathbf{u}), \mathbf{u}, t) \\ + \mathcal{H}(l < l^{\partial\Omega}(\mathbf{x}, -\mathbf{u})) \sum_i P_i \left[\begin{array}{l} P_{a,\nu,i} \frac{\partial_{\tilde{\pi}} h_{a,\nu,i}}{h_{a,\nu,i}} \left\{ L_\nu^{eq}(T) - L_\nu(\mathbf{x} - l\mathbf{u}, \mathbf{u}, \tilde{\pi}) \right\} \\ + (1 - P_{a,\nu,i}) s_\nu(\mathbf{x} - l\mathbf{u}, \mathbf{u}, \tilde{\pi}) \end{array} \right] \end{array} \right] \quad (\text{A.5})$$

L'équation peut être interprétée comme un algorithme 8. Nous échantillons une position selon la densité de probabilité $p_L = \hat{k}_{a,\nu} \exp(-\hat{k}_{a,\nu} l)$ qui nous donne une nouvelle position $\mathbf{x} - l\mathbf{u}$. À cette nouvelle position, une transition moléculaire est choisie selon la probabilité P_i . Ensuite, nous effectuons un test pour déduire si l'évènement est une absorption ou non. Si le photon a été absorbé selon $P_{a,\nu,i}$, nous retenons comme poids un facteur incluant la dérivée de la transition choisie par rapport à $\tilde{\pi}$ fois la différence entre la luminance d'équilibre en ce point et la luminance en ce même point. S'il n'y a pas eu d'absorption (nous avons un évènement de transition nulle) il nous faut alors calculer la sensibilité à la nouvelle position et dans la même direction. Dans ce dernier cas, il y a donc une récursivité algorithmique.

Algorithm 8 Algorithme pour une réalisation du poids du modèle de sensibilité paramétrique

```

1: Échantillonner  $l$  selon  $p_{\mathcal{L}}(l)$ 
2: if  $l > l^{\partial\Omega}(\mathbf{x}, -\mathbf{u})$  then
3:    $w = s_\nu^{\partial\Omega}(\mathbf{y}(\mathbf{x}, -\mathbf{u}), \mathbf{u}, t)$ 
4: else
5:   Échantillonner une transition  $i$  selon  $P_i$ 
6:   Échantillonner uniformément un nombre aléatoire  $r \in [0 : 1]$ 
7:   if  $(r < P_{a,\nu,i})$  then
8:     Estimer  $L_\nu(\mathbf{x} - l\mathbf{u}, \mathbf{u}, \tilde{\pi})$ 
9:      $w = \frac{\partial_{\tilde{\pi}} h_{a,\nu,i}(\mathbf{x} - l\mathbf{u}, \tilde{\pi})}{h_{a,\nu,i}(\mathbf{x} - l\mathbf{u}, \tilde{\pi})} [L_\nu^{eq}(T(\mathbf{x} - l\mathbf{u})) - L_\nu(\mathbf{x} - l\mathbf{u}, \mathbf{u}, \tilde{\pi})]$ 
10:  else
11:    goto 1.
12:  end if
13: end if

```

L'expression A.5 est très générale et est applicable pour tout paramètre intervenant dans les raies spectrales quel que soit le profil de raie, la seule condition étant d'avoir un modèle pour la dérivée des raies spectrales à ce même paramètre : $\partial_{\tilde{\pi}} h_{a,\nu,i}(\mathbf{x}, \tilde{\pi})$.

Annexe B

Équation de transfert radiatif et coefficients d'Einstein

L'objectif de cette annexe est de fournir un modèle simple pour construire l'expression des intensités des raies spectrales définie à la Sec. 2.4.1. Par modèle simple, nous entendons un modèle de molécule à deux niveaux énergétiques en interaction avec le rayonnement environnant. L'étude de ce modèle amènera une formulation différente de l'équation de transfert radiatif qui sera valable à la fois pour un milieu en équilibre thermodynamique local (LTE) et en hors équilibre thermodynamique local (NLTE).

B.1 L'interaction rayonnement-gaz dans un modèle à deux niveaux

Pour décrire l'origine de l'intensité de la raie, deux notions sont introduites : premièrement, la notion de population énergétique d'une molécule et deuxièmement, le formalisme de l'évolution de ces populations par interactions avec le rayonnement uniquement.

B.1.1 Distribution de Boltzmann

Soit un grand ensemble de molécules gazeuses réparties sur des niveaux d'indice i d'énergie E_i . La densité de particules dans l'état i à l'instant t et à la position \mathbf{x} est notée $n_i(\mathbf{x}, t)$. Par conséquent, la densité totale de particules est $n(\mathbf{x}, t) = \sum_i n_i(\mathbf{x}, t)$. Dans un milieu à l'équilibre thermodynamique local à la température $T(\mathbf{x}, t)$, la densité de molécules dans l'état i est donnée par la distribution de Boltzmann :

$$n_i^{eq}(\mathbf{x}, t) = \frac{n(\mathbf{x}, t)}{Q(T(\mathbf{x}, t))} g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T(\mathbf{x}, t)}\right), \quad (\text{B.1})$$

avec g_i la dégénérescence du niveau. La fonction de partition Q dépend uniquement de la température en $\{\mathbf{x}, t\}$. C'est une fonction de normalisation qui s'écrit :

$$Q(T(\mathbf{x}, t)) = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T(\mathbf{x}, t)}\right). \quad (\text{B.2})$$

Pour une température donnée, le calcul de cette fonction nécessite la connaissance de l'énergie de chaque niveau et de leur dégénérescence.

Par la suite, nous considérerons uniquement deux états énergétiques $E_1 < E_2$ d'une molécule et n_1^{eq} et n_2^{eq} les populations en LTE des états énergétiques 1 et 2. Le rapport de ces deux populations est donné à partir de la relation B.1 :

$$\frac{n_2^{eq}(\mathbf{x}, t)}{n_1^{eq}(\mathbf{x}, t)} = \frac{g_2}{g_1} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T(\mathbf{x}, t)}\right). \quad (\text{B.3})$$

Ce rapport est fonction des dégénérescences respectives des niveaux g_1 et g_2 , de la température mais également de la différence d'énergie entre les niveaux $\Delta E = E_2 - E_1$. Dans le modèle étudié, une molécule isolée ne peut changer d'état énergétique que par l'interaction avec un photon d'énergie $h\nu_0$ qui correspond à $\Delta E = h\nu_0$. Ainsi :

$$\frac{n_2^{eq}(\mathbf{x}, t)}{n_1^{eq}(\mathbf{x}, t)} = \frac{g_2}{g_1} \exp\left(\frac{-h\nu_0}{k_B T(\mathbf{x}, t)}\right). \quad (\text{B.4})$$

Cette description simplifiée est appelée modèle à deux niveaux : une molécule de gaz change d'état entre seulement deux niveaux énergétiques par interactions avec le rayonnement environnant. Ces interactions sont explicitées dans la prochaine sous-section.

B.1.2 Les relations d'Einstein

Après interaction avec un photon, les populations des niveaux se trouvent modifiées. Trois mécanismes d'interactions entre une molécule de gaz et le rayonnement participent à l'évolution des populations énergétiques. Pour chaque mécanisme, les coefficients d'Einstein décrivent à quelle fréquence temporelle chaque interaction a lieu.

Mécanisme d'émission spontanée Soit une molécule isolée dans un état énergétique E_2 . Au cours du temps, la molécule peut spontanément, c'est-à-dire sans aucune influence, passer dans un état énergétique E_1 en émettant un photon d'énergie $E_2 - E_1 = h\nu_0$. L'évolution temporelle de la population n_2 du niveau énergétique 2 suite à une émission spontanée est donnée par :

$$\frac{dn_2(\mathbf{x}, t)}{dt} = -A_{21}n_2(\mathbf{x}, t), \quad (\text{B.5})$$

avec A_{21} en $[\text{s}^{-1}]$, le coefficient d'Einstein de l'émission spontanée. La grandeur $A_{21}dt$ peut être vue comme la probabilité que la molécule change d'état après avoir émis un photon pendant dt .

Mécanisme d'absorption Soit une molécule isolée dans un état énergétique E_1 . Au cours du temps, la molécule peut passer dans un état énergétique E_2 en absorbant un photon d'énergie $E_2 - E_1 = h\nu_0$. Cette absorption s'effectue proportionnellement à un coefficient d'Einstein caractérisant la fréquence d'absorption : B_{12} . De plus, cette absorption dépend de la densité énergétique de photons intégré angulairement donnée par $J_{\nu_0} = 1/4\pi \int_{4\pi} L_{\nu_0} d\mathbf{u}$. Plus la densité de photons environnante est importante et plus il y a de probabilités qu'une absorption ait lieu. L'évolution temporelle de la population n_2 du niveau énergétique 2 suite à une absorption est donnée par :

$$\frac{dn_2(\mathbf{x}, t)}{dt} = B_{12}J_{\nu_0}(\mathbf{x}, t)n_1(\mathbf{x}, t). \quad (\text{B.6})$$

La probabilité que la molécule passe d'un niveau E_1 à E_2 après l'absorption d'un photon pendant dt est : $B_{12}J_{\nu_0}dt$

Mécanisme d'émission stimulée Historiquement, Einstein a montré que les deux mécanismes précédents ne satisfont pas aux conditions d'équilibre thermodynamique. Pour cela, il faut introduire un autre mécanisme d'interaction : l'émission stimulée. Concrètement, un photon incident peut entraîner un passage du niveau E_2 à E_1 de la molécule, passage dont la résultante est l'émission d'un photon à la même fréquence et dans la même direction. Suite à un photon incident venant perturber la molécule, le bilan de l'interaction est la propagation de deux photons de même fréquence $h\nu_0$. Ce mécanisme est donc lui aussi dépendant de la densité de photons incidents dans toute les directions.

$$\frac{dn_2(\mathbf{x}, t)}{dt} = -B_{21}J_{\nu_0}(\mathbf{x}, t)n_2(\mathbf{x}, t). \quad (\text{B.7})$$

La probabilité qu'une molécule d'énergie E_2 subisse une émission stimulée pendant dt est : $B_{21}J_{\nu_0}dt$.

Des relations entre les coefficients d'Einstein, A_{21} , B_{12} et B_{21} peuvent être définies en notant qu'à l'équilibre thermodynamique, tous les mécanismes se compensent. La quantité de photons absorbée doit correspondre à la quantité de photons émise spontanément et par effet stimulé. De ce constat, nous en déduisons :

$$A_{21}n_2^{eq}(\mathbf{x}, t) = [B_{12}n_1^{eq}(\mathbf{x}, t) - B_{21}n_2^{eq}(\mathbf{x}, t)] J_{\nu_0}^{eq}(\mathbf{x}, t). \quad (\text{B.8})$$

Ainsi :

$$J_{\nu_0}^{eq}(\mathbf{x}, t) = \frac{A_{21}}{B_{12} \frac{n_1^{eq}(\mathbf{x}, t)}{n_2^{eq}(\mathbf{x}, t)} - B_{21}}. \quad (\text{B.9})$$

En utilisant la relation B.4 :

$$J_{\nu_0}^{eq}(\mathbf{x}, t) = \frac{A_{21}/B_{12}}{\frac{g_1}{g_2} \exp\left(\frac{-h\nu_0}{k_B T(\mathbf{x}, t)}\right) - \frac{B_{21}}{B_{12}}}. \quad (\text{B.10})$$

À l'équilibre, l'intensité moyenne est strictement égale à la luminance $J_{\nu_0}^{eq} = L_{\nu_0}^{eq}$. Ainsi, par comparaison avec la luminance d'équilibre définie en Eq. 2.43, les relations entre les coefficients d'Einstein sont obtenues :

$$\begin{cases} g_1 B_{12} = g_2 B_{21} \\ A_{21} = \frac{2h\nu_0^3}{c^2} B_{21}. \end{cases} \quad (\text{B.11})$$

Les coefficients d'Einstein sont indépendants du rayonnement ainsi que des propriétés thermodynamiques. Bien que nous ayons établi ces relations à partir de l'équilibre, ces dernières seront toujours valables même en NLTE.

B.2 L'équation de transfert radiatif pour une raie spectrale

Considérons un milieu hétérogène sans diffusion où l'absorption et l'émission sont décrites par une unique raie spectrale. Il s'agit de ne considérer qu'une seule transition entre les deux niveaux énergétiques comme à la section précédente. Sous ces conditions, l'équation de transfert radiatif s'écrit :

$$\mathbf{u} \cdot \vec{\text{grad}}_X L_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) = -h_{a,\nu}(\mathbf{x}, t) L_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) + j_\nu(\mathbf{x}, t), \quad (\text{B.12})$$

où $h_{a,\nu}$ est la raie d'absorption et j_ν est le terme source correspondant à l'émission de photons. Dans un premier temps, lions les coefficients d'Einstein à ces deux termes.

B.2.1 L'ETR pour un modèle à deux niveaux

La luminance est profondément une densité dans l'espace fréquentiel. Raisonner à une seule fréquence $\nu = \nu_0$ comme nous l'avons fait précédemment n'a donc de sens qu'en admettant que les phénomènes associés aux deux niveaux se traduisent par des distributions de Dirac. Nous faisons cette hypothèse qui nous suffit ici pour établir l'expression de l'intensité du profil de raie. Les photons émis par le milieu dépendent du coefficient d'Einstein A_{21} et du nombre de molécules dans l'état 2 qui, en se désexcitant, vont émettre un photon d'énergie $h\nu_0$. La grandeur $A_{21}n_2$ régit le nombre d'émissions de ces photons. De plus, ceux-ci sont émis de manière isotrope avec une énergie $h\nu_0$. L'équation de transfert radiatif est donnée pour une seule direction et donc, pour en tenir compte, il faut réduire l'émission dans toutes les directions par un facteur $(4\pi)^{-1}$. La source d'émission de photons à la fréquence ν_0 dans une seule direction est donc :

$$j_{\nu_0}(\mathbf{x}, t) = \frac{h\nu_0}{4\pi} n_2(\mathbf{x}, t) A_{21}. \quad (\text{B.13})$$

L'émission stimulée et l'absorption dépendent toutes deux de la densité de photons présente dans le milieu localement J_{ν_0} . Dans une seule direction, ces deux termes dépendent de la luminance : ils interviennent par conséquent dans le terme d'atténuation de l'Eq. B.12. Les photons absorbés par le milieu dépendent des coefficients d'Einstein B_{12} et B_{21} ainsi que :

- du nombre de molécules dans l'état 1 qui, en recevant un photon d'énergie $h\nu_0$, vont passer dans l'état 2. La grandeur $B_{12}n_1$ régule le nombre d'absorptions de ces photons.
- du nombre de molécules dans l'état 2 qui, en étant stimulées par un photon d'énergie $h\nu_0$, vont émettre un photon de même énergie et passer dans l'état 1. La grandeur $B_{21}n_2$ régule le nombre d'absorptions *négligées* de ces photons.

Une raie spectrale décrivant l'absorption de photons à la fréquence $h\nu_0$ s'écrit :

$$h_{a,\nu_0}(\mathbf{x}, t) = \frac{h\nu_0}{4\pi} [n_1(\mathbf{x}, t)B_{12} - n_2(\mathbf{x}, t)B_{21}]. \quad (\text{B.14})$$

Pour l'instant, nous supposons un échange énergétique par rayonnement uniquement. Ces échanges ne peuvent s'effectuer qu'à la fréquence ν_0 . En remplaçant les termes d'émission et d'absorption dans l'Eq. B.12, nous obtenons l'ETR pour cette unique fréquence :

$$\begin{aligned} \mathbf{u} \cdot \vec{\text{grad}}_X L_{\nu_0}(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) &= -\frac{h\nu_0}{4\pi} [n_1(\mathbf{x}, t)B_{12} - n_2(\mathbf{x}, t)B_{21}] L_{\nu_0}(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) \\ &\quad + \frac{h\nu_0}{4\pi} n_2(\mathbf{x}, t)A_{21}. \end{aligned} \quad (\text{B.15})$$

Si $L_{\nu_0} = L_{\nu_0}^{eq}$, nous retrouvons l'Eq. B.8. Ainsi, il est possible d'écrire l'équation de transfert radiatif pour une fréquence en fonction des coefficients d'Einstein et de la population des états énergétiques. Cependant, nous avons négligé un phénomène qui ajoute une contribution fréquentielle à l'émission et à l'absorption. Nous en discutons à la Sec. B.2.2 après avoir écrit le terme source et la raie spectrale sous condition LTE.

B.2.1.1 À l'équilibre

Dans les chapitres du corps thèse, les raies spectrales sont notées h_{a,ν_0} (ou h_{a,ν_0} ici) sans préciser que par rapport à l'expression Eq. B.14 s'est rajouté l'hypothèse d'équilibre local. Dans cette annexe nous faisons la distinction et écrivons h_{a,ν_0}^{eq} (et de même $j_{\nu_0}^{eq}$) pour les expressions se servant de cette hypothèse. Pour obtenir l'expression en LTE de la raie spectrale, factorisons l'Eq. B.14 par $n_1^{eq}B_{12}$:

$$h_{a,\nu_0}^{eq}(\mathbf{x}, t) = \frac{h\nu_0}{4\pi} n_1^{eq}(\mathbf{x}, t)B_{12} \left[1 - \frac{n_2^{eq}(\mathbf{x}, t)B_{21}}{n_1^{eq}(\mathbf{x}, t)B_{12}} \right]. \quad (\text{B.16})$$

Le rapport des populations à l'équilibre Eq. B.4, ainsi que les relations d'Einstein Eq. B.11 étant connus :

$$h_{a,\nu_0}^{eq}(\mathbf{x}, t) = \frac{c^2 A_{12}}{8\pi\nu_0^2} n_1^{eq}(\mathbf{x}, t) \frac{g_2}{g_1} \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_0}{k_B T(\mathbf{x}, t)}\right) \right]. \quad (\text{B.17})$$

En écrivant l'expression de n_1^{eq} défini en Eq. B.1 :

$$h_{a,\nu_0}^{eq}(\mathbf{x}, t) = \frac{c^2 A_{12}}{8\pi\nu_0^2} \frac{n(\mathbf{x}, t)}{Q(T(\mathbf{x}, t))} g_2 \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T(\mathbf{x}, t)}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_0}{k_B T(\mathbf{x}, t)}\right) \right]. \quad (\text{B.18})$$

Par ailleurs, il est simple de démontrer que le terme d'émission Eq. B.13 se formule comme :

$$j_{\nu_0}^{eq}(\mathbf{x}, t) = h_{a,\nu_0}^{eq}(\mathbf{x}, t) L_{\nu_0}^{eq}(T(\mathbf{x}, t)). \quad (\text{B.19})$$

En LTE, nous retrouvons le lien entre l'émission et l'absorption à l'échelle d'une seule raie spectrale : le terme source est proportionnel à la fonction de Planck et à l'absorption de la raie.

B.2.2 Ajout de la distribution fréquentielle

Pour obtenir la forme générale de l'équation de transfert radiatif, un terme additionnel doit être ajouté à la raie d'absorption et au terme source. Jusqu'à présent, nous avons considéré uniquement l'interaction entre des molécules isolées et le rayonnement environnant. Or, il faut aussi ajouter les effets des collisions inter-moléculaires qui se modélisent par la distribution fréquentielle $f_\nu(\mathbf{x}, t)$, nommée profil de raie. Nous avons déjà parlé de son origine à la Sec. 2.4.2. Pour une fréquence ν , l'absorption est donnée par :

$$h_{a,\nu}(\mathbf{x}, t) = \frac{h\nu_0}{4\pi} [n_1(\mathbf{x}, t)B_{12} - n_2(\mathbf{x}, t)B_{21}] f_\nu(\mathbf{x}, t), \quad (\text{B.20})$$

qui à l'équilibre se formule comme :

$$h_{a,\nu}^{eq}(\mathbf{x}, t) = \frac{c^2 A_{12}}{8\pi\nu_0^2} \frac{n(\mathbf{x}, t)}{Q(T(\mathbf{x}, t))} g_2 \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T(\mathbf{x}, t)}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_0}{k_B T(\mathbf{x}, t)}\right)\right] f_\nu(\mathbf{x}, t). \quad (\text{B.21})$$

Nous pouvons séparer la raie spectrale en trois termes. Deux sont indépendants de la fréquence : l'intensité de la raie S et la densité moléculaire n . Le dernier dépendant de la fréquence est le profil de raie :

$$h_{a,\nu}^{eq}(\mathbf{x}, t) = n(\mathbf{x}, t)S(\mathbf{x}, t)f_\nu(\mathbf{x}, t), \quad (\text{B.22})$$

où l'intensité de la raie est l'intégrale sur les fréquences de Eq. B.22 :

$$S(\mathbf{x}, t) = \int_0^{+\infty} h_{a,\nu}^{eq}(\mathbf{x}, t) d\nu \quad (\text{B.23})$$

$$= \frac{c^2 A_{12}}{8\pi\nu_0^2 Q(T(\mathbf{x}, t))} g_2 \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T(\mathbf{x}, t)}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_0}{k_B T(\mathbf{x}, t)}\right)\right]. \quad (\text{B.24})$$

Si l'intensité est écrite en fonction du nombre d'onde, nous retrouvons l'Eq. 2.93 (dans Hitran il faut ajouter la fraction isotopique I_a qui pondère les intensités). Quant au terme source il s'écrit, avec le profil de raie, comme :

$$j_\nu(\mathbf{x}, t) = \frac{h\nu_0}{4\pi} n_2(\mathbf{x}, t)A_{21}f_\nu(\mathbf{x}, t), \quad (\text{B.25})$$

qui à l'équilibre est proportionnel à la luminance d'équilibre à la fréquence ν :

$$j_\nu^{eq}(\mathbf{x}, t) = h_{a,\nu}^{eq}(\mathbf{x}, t)L_\nu^{eq}(T(\mathbf{x}, t)), \quad (\text{B.26})$$

par différenciation de l'Eq. B.19 où tous les termes sont à la fréquence ν_0 .

Finalement, en remplaçant les termes d'absorption et d'émission dans l'Eq. B.12, l'équation de transfert radiatif pour une transition énergétique se formule comme :

$$\begin{aligned} \mathbf{u} \cdot \vec{\text{grad}}_X L_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) &= -\frac{h\nu_0}{4\pi} [n_1(\mathbf{x}, t)B_{12} - n_2(\mathbf{x}, t)B_{21}] f_\nu(\mathbf{x}, t)L(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) \\ &+ \frac{h\nu_0}{4\pi} n_2(\mathbf{x}, t)A_{21}f_\nu(\mathbf{x}, t). \end{aligned} \quad (\text{B.27})$$

Pour estimer la luminance à partir de l'Eq. B.27, les connaissances des coefficients d'Einstein pour cette transition, les populations des niveaux énergétiques 1 et 2 ainsi que le profil de raie sont nécessaires. Les coefficients d'Einstein sont fournis dans les bases de données spectroscopiques. Des modèles de profils de raies ont été donnés aux sections Sec. 2.4.2 et Sec. 5.2. Seules les populations des niveaux sont à définir. Pour un milieu en NLTE comme en haute atmosphère, il est possible d'établir et résoudre un système d'équations pour obtenir les populations de chaque niveau en hors-équilibre (voir le livre de [López-Puertas and Taylor, 2001] et discussion sur le NLTE à la Sec. 5.3.2). À l'équilibre ou en LTE, la distribution de Boltzmann donne directement l'expression de ces populations en fonction de la température locale du milieu Eq. B.1. Nous obtenons l'expression de l'ETR utilisée dans cette thèse et qui pour une raie spectrale se formule comme :

$$\mathbf{u} \cdot \vec{\text{grad}}_X L_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) = -h_{a,\nu}^{eq}(\mathbf{x}, t) [L_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) - L_\nu^{eq}(T(\mathbf{x}, t))]. \quad (\text{B.28})$$

Bibliographie

- [Ament et al., 2014] Ament, M., Bergmann, C., and Weiskopf, D. (2014). Refractive radiative transfer equation. *ACM Trans. Graph.*, 33(2).
- [Andreucci, 1985] Andreucci, N. (1985). Adjoint monte-carlo method with fictitious scattering in deep penetration and long-distance detector calculations. In *Monte-Carlo Methods and Applications in Neutronics, Photonics and Statistical Physics*, pages 291–300. Springer.
- [Andrews et al., 2012] Andrews, T., Gregory, J. M., Webb, M. J., and Taylor, K. E. (2012). Forcing, feedbacks and climate sensitivity in cmip5 coupled atmosphere-ocean climate models. *Geophysical Research Letters*, 39(9).
- [Androsenko et al., 1991] Androsenko, A., Androsenko, P., and Pupko, S. (1991). Solution of transport equations by the monte carlo method, taking account of the space-time variation in the interaction cross section. *Soviet Atomic Energy*, 70(2) :91–96.
- [Badal and Badano, 2009] Badal, A. and Badano, A. (2009). Monte carlo simulation of x-ray imaging using a graphics processing unit. In *2009 IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record (NSS/MIC)*, pages 4081–4084. IEEE.
- [Boardman et al., 1968] Boardman, A., Fawcett, W., and Rees, H. (1968). Monte carlo calculation of the velocity-field relationship for gallium arsenide. *Solid State Communications*, 6(5) :305–307.
- [Boeuf and Marode, 1982] Boeuf, J.-P. and Marode, E. (1982). A monte carlo analysis of an electron swarm in a nonuniform field : the cathode region of a glow discharge in helium. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 15(11) :2169.
- [Borysow et al., 1984] Borysow, A., Moraldi, M., and Frommhold, L. (1984). Modelling of collision-induced absorption spectra. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 31(3) :235–245.
- [Brennan, 1991] Brennan, M. J. (1991). Optimization of monte carlo codes using null collision techniques for experimental simulation at low e/n . *IEEE transactions on plasma science*, 19(2) :256–261.
- [Brown and Martin, 2003] Brown, F. B. and Martin, W. R. (2003). Direct sampling of monte carlo flight paths in media with continuously varying cross-sections. In *Proc. ANS Mathematics & Computation Topical Meeting*, volume 2.
- [Burch et al., 1969] Burch, D. E., Gryvnak, D. A., Patty, R. R., and Bartky, C. E. (1969). Absorption of infrared radiant energy by CO_2 and H_2O . iv. shapes of collision-broadened CO_2 lines*. *J. Opt. Soc. Am.*, 59(3) :267–280.
- [Burnham and Braun, 1999] Burnham, A. K. and Braun, R. L. (1999). Global Kinetic Analysis of Complex Materials. *Energy & Fuels*, 13(1) :1–22.
- [Burnham et al., 2015] Burnham, A. K., Zhou, X., and Broadbelt, L. J. (2015). Critical review of the global chemical kinetics of cellulose thermal decomposition. *Energy and Fuels*, 29(5) :2906–2918.
- [Cai et al., 2011] Cai, J., Li, T., and Liu, R. (2011). A critical study of the Miura-Maki integral method for the estimation of the kinetic parameters of the distributed activation energy model. *Bioresource Technology*, 102(4) :3894–3899.

- [Cai et al., 2014] Cai, J., Wu, W., and Liu, R. (2014). An overview of distributed activation energy model and its application in the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 36 :236–246.
- [Cai et al., 2013] Cai, J., Wu, W., Liu, R., and Huber, G. W. (2013). A distributed activation energy model for the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Green Chemistry*, 15(5) :1331–1340.
- [Cercignani, 1988] Cercignani, C. (1988). The boltzmann equation and its applications. *Applied Mathematical Sciences*, 67.
- [Chandrasekhar, 1960] Chandrasekhar, S. (1960). *Radiative transfer*. Dover Publications.
- [Charon, 2017] Charon, J. (2017). *Résolution par la méthode de Monte Carlo de formulations intégrales du problème de diffusion électromagnétique par une suspension de particules à géométries complexes*. PhD thesis, Université de Perpignan.
- [Chatterjee and Vlachos, 2007] Chatterjee, A. and Vlachos, D. G. (2007). An overview of spatial microscopic and accelerated kinetic monte carlo methods. *Journal of computer-aided materials design*, 14(2) :253–308.
- [Ciddor, 1996] Ciddor, P. E. (1996). Refractive index of air : new equations for the visible and near infrared. *Appl. Opt.*, 35(9) :1566–1573.
- [Clark, 1976] Clark, J. H. (1976). Hierarchical geometric models for visible surface algorithms. *Commun. ACM*, 19(10) :547–554.
- [Coleman, 1968] Coleman, W. (1968). Mathematical verification of a certain monte carlo sampling technique and applications of the technique to radiation transport problems. *Nuclear science and engineering*, 32(1) :76–81.
- [Cornet et al., 2010] Cornet, C., C-Labonnote, L., and Szczap, F. (2010). Three-dimensional polarized monte carlo atmospheric radiative transfer model (3dmcpol) : 3d effects on polarized visible reflectances of a cirrus cloud. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 111(1) :174–186.
- [Council, 1979] Council, N. R. (1979). *Carbon Dioxide and Climate : A Scientific Assessment*. The National Academies Press, Washington, DC.
- [Crawford et al., 1949] Crawford, M. F., Welsh, H. L., and Locke, J. L. (1949). Infra-red absorption of oxygen and nitrogen induced by intermolecular forces. *Phys. Rev.*, 75 :1607–1607.
- [Dauchet, 2012] Dauchet, J. (2012). *Analyse radiative des photobioréacteurs*. PhD thesis, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II.
- [Dauchet et al., 2018] Dauchet, J., Bezian, J.-J., Blanco, S., Caliot, C., Charon, J., Coustet, C., El Hafi, M., Eymet, V., Farges, O., Forest, V., et al. (2018). Addressing nonlinearities in monte carlo. *Scientific reports*, 8(1) :1–11.
- [de Lataillade et al., 2002] de Lataillade, A., Blanco, S., Clergent, Y., Dufresne, J., El Hafi, M., and Fournier, R. (2002). Monte Carlo method and sensitivity estimations. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 75(5) :529–538.
- [de Lataillade et al., 2001] de Lataillade, G. et al. (2001). *Modélisation détaillée des transferts radiatifs et couplage avec la cinétique chimique dans des systèmes en combustion*. PhD thesis, Toulouse, INPT.
- [Delahaye et al., 2021] Delahaye, T., Armante, R., Scott, N., Jacquinet-Husson, N., Chédin, A., Crépeau, L., Crevoisier, C., Douet, V., Perrin, A., Barbe, A., Boudon, V., Campargue, A., Coudert, L., Ebert, V., Flaud, J.-M., Gamache, R., Jacquemart, D., Jolly, A., Kwabia Tchana, F., Kyuberis, A., Li, G., Lyulin, O., Manceron, L., Mikhailenko, S., Moazzen-Ahmadi, N., Müller, H., Naumenko, O., Nikitin, A., Perevalov, V., Richard, C., Starikova, E., Tashkun, S., Tyuterev, V., Vander Auwera, J., Vispoel, B., Yachmenev, A., and Yurchenko, S. (2021). The 2020 edition of the geisa spectroscopic database. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 380 :111510.

- [Delatorre et al.,] Delatorre, J., Baud, G., Bézian, J., Blanco, S., Caliot, C., Cornet, J., Coustet, C., Dauchet, J., El Hafi, M., Eymet, V., Fournier, R., Gautrais, J., Gourmel, O., Joseph, D., Meilhac, N., Pajot, A., Paulin, M., Perez, P., Piaud, B., Roger, M., Rolland, J., Veynandt, F., and Weitz, S. Monte Carlo advances and concentrated solar applications. 103 :653–681.
- [Dhaundiyal and Toth, 2020] Dhaundiyal, A. and Toth, L. (2020). Calculation of Kinetic Parameters of Thermal Decomposition of Forest Waste using the Monte Carlo Technique. *Environmental and Climate Technologies*, 24(1) :162–170.
- [Doucen et al., 1985] Doucen, R. L., Cousin, C., Boulet, C., and Henry, A. (1985). Temperature dependence of the absorption in the region beyond the 4.3- μm band head of CO_2 . 1 : Pure CO_2 case. *Appl. Opt.*, 24(6) :897–906.
- [DOUGLAS and PEUCKER, 1973] DOUGLAS, D. H. and PEUCKER, T. K. (1973). Algorithms for the reduction of the number of points required to represent a digitized line or its caricature. *Cartographica : The International Journal for Geographic Information and Geovisualization*, 10(2) :112–122.
- [Drayson, 1976] Drayson, S. (1976). Rapid computation of the voigt profile. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 16(7) :611–614.
- [Dufresne et al., 2020] Dufresne, J.-L., Eymet, V., Crevoisier, C., and Grandpeix, J.-Y. (2020). Greenhouse effect : The relative contributions of emission height and total absorption. *Journal of Climate*, 33(9) :3827 – 3844.
- [Dunn and Shultis, 2022] Dunn, W. L. and Shultis, J. K. (2022). *Exploring monte carlo methods*. Elsevier.
- [Einstein, 1905] Einstein, A. (1905). Über einen die erzeugung und verwandlung des lichtes betreffenden heuristischen gesichtspunkt.
- [El Hafi et al., 2021] El Hafi, M., Blanco, S., Dauchet, J., Fournier, R., Galtier, M., Ibarrart, L., Tregan, J.-M., and Villefranque, N. (2021). Three viewpoints on null-collision monte carlo algorithms. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 260 :107402.
- [Ellingson et al., 1991] Ellingson, R. G., Ellis, J., and Fels, S. (1991). The intercomparison of radiation codes used in climate models : Long wave results. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 96(D5) :8929–8953.
- [Ferwerda, 1999] Ferwerda, H. A. (1999). The radiative transfer equation for scattering media with a spatially varying refractive index. *Journal of Optics A : Pure and Applied Optics*, 1(3) :L1–L2.
- [Fomin, 1995] Fomin, B. (1995). Effective interpolation technique for line-by-line calculations of radiation absorption in gases. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 53(6) :663–669.
- [Galaktionov, 2018] Galaktionov, A. V. (2018). Features of radiation heat transfer in a medium with variable refractive index. *Journal of Physics : Conference Series*, 1112 :012018.
- [Galtier, 2014] Galtier, M. (2014). *A statistical approach of radiative transfer in heterogeneous and gaseous media : from molecular transitions sampling to the computation of radiative observables*. Theses, Ecole des Mines d’Albi-Carmaux.
- [Galtier et al., 2013] Galtier, M., Blanco, S., Caliot, C., Coustet, C., Dauchet, J., El Hafi, M., Eymet, V., Fournier, R., Gautrais, J., Khuong, A., Piaud, B., and Terrée, G. (2013). Integral formulation of null-collision Monte Carlo algorithms. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 125 :57–68.
- [Galtier et al., 2016] Galtier, M., Blanco, S., Dauchet, J., El Hafi, M., Eymet, V., Fournier, R., Roger, M., Spiesser, C., and Terrée, G. (2016). Radiative transfer and spectroscopic databases : A line-sampling Monte Carlo approach. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 172 :83–97.

- [Gamache et al., 2021] Gamache, R. R., Vispoel, B., Rey, M., Nikitin, A., Tyuterev, V., Egorov, O., Gordon, I. E., and Boudon, V. (2021). Total internal partition sums for the hitran2020 database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 271 :107713.
- [Gašparovie et al., 2012] Gašparovie, L., Labovský, J., Markoš, J., and Jelemenský, L. (2012). Calculation of kinetic parameters of the thermal decomposition of wood by distributed activation energy model (DAEM). *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 26(1) :45 – 53.
- [Gattepaille, 2021] Gattepaille, V. (2021). *Modèles multi-échelles de photobioréacteurs solaires et méthode de Monte Carlo*. PhD thesis, Université Clermont Auvergne (2021-...).
- [Gillespie, 1992] Gillespie, D. T. (1992). A rigorous derivation of the chemical master equation. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, 188(1) :404–425.
- [Glassner, 1989] Glassner, A. S. (1989). *An introduction to ray tracing*. Morgan Kaufmann.
- [Goody, 1964] Goody, R. M. (1964). *Atmospheric radiation : theoretical Basis*. Oxford University Press.
- [Gordon et al., 2022] Gordon, I., Rothman, L., Hargreaves, R., Hashemi, R., Karlovets, E., Skinner, F., Conway, E., Hill, C., Kochanov, R., Tan, Y., Wcisło, P., Finenko, A., Nelson, K., Bernath, P., Birk, M., Boudon, V., Campargue, A., Chance, K., Coustenis, A., Drouin, B., Flaud, J., Gamache, R., Hodges, J., Jacquemart, D., Mlawer, E., Nikitin, A., Perevalov, V., Rotger, M., Tennyson, J., Toon, G., Tran, H., Tyuterev, V., Adkins, E., Baker, A., Barbe, A., Canè, E., Császár, A., Dudaryonok, A., Egorov, O., Fleisher, A., Fleurbaey, H., Foltynowicz, A., Furtenbacher, T., Harrison, J., Hartmann, J., Horneman, V., Huang, X., Karman, T., Karns, J., Kass, S., Kleiner, I., Kofman, V., Kwabia-Tchana, F., Lavrentieva, N., Lee, T., Long, D., Lukashevskaya, A., Lyulin, O., Makhnev, V., Matt, W., Massie, S., Melosso, M., Mikhailenko, S., Mondelain, D., Müller, H., Naumenko, O., Perrin, A., Polyansky, O., Raddaoui, E., Raston, P., Reed, Z., Rey, M., Richard, C., Tóbiás, R., Sadiek, I., Schwenke, D., Starikova, E., Sung, K., Tamassia, F., Tashkun, S., Vander Auwera, J., Vasilenko, I., Vigan, A., Villanueva, G., Vispoel, B., Wagner, G., Yachmenev, A., and Yurchenko, S. (2022). The hitran2020 molecular spectroscopic database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 277 :107949.
- [Gouws et al., 2022] Gouws, S. M., Carrier, M., Bunt, J. R., and Neomagus, H. W. (2022). Lumped chemical kinetic modelling of raw and torrefied biomass under pressurized pyrolysis. *Energy Conversion and Management*, 253(December 2021) :115199.
- [Gruszka and Borysow, 1997] Gruszka, M. and Borysow, A. (1997). Roto-translational collision-induced absorption of CO₂ for the atmosphere of Venus at frequencies from 0 to 250 cm⁻¹, at temperatures from 200 to 800 K. *Icarus*, 129(1) :172–177.
- [Günes and Günes, 1999] Günes, M. and Günes, S. (1999). The influences of various parameters on the numerical solution of nonisothermal DAEM equation. *Thermochimica Acta*, pages 93–96.
- [Guo et al., 2021] Guo, X., Shi, L., Liu, Z., Xu, X., Liu, Q., Xue, X., and Li, X. (2021). The Boltzmann-Monte-Carlo-Percolation (BMCP) model on pyrolysis of coal : The quantitative correction on CP/MAS 13C solid-state NMR spectra and insight on structural evolution during coalification. *Fuel*, 304(January) :121488.
- [Hagelaar, 2008] Hagelaar, G. J. M. (2008). *MODELLING METHODS FOR LOW-TEMPERATURE PLASMAS*. Habilitation à diriger des recherches, Université Toulouse III Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier).
- [Hansen and Travis, 1974] Hansen, J. E. and Travis, L. D. (1974). Light scattering in planetary atmospheres. *Space science reviews*, 16(4) :527–610.
- [Hartmann et al., 2021] Hartmann, J.-M., Boulet, C., and Robert, D. (2021). *Collisional Effects on Molecular Spectra (Second Edition)*. Elsevier, second edition edition.
- [Heifetz et al., 1982] Heifetz, D., Post, D., Petravic, M., Weisheit, J., and Bateman, G. (1982). A monte-carlo model of neutral-particle transport in diverted plasmas. *Journal of Computational Physics*, 46(2) :309–327.

- [Herbert, 1974] Herbert, F. (1974). Spectrum line profiles : A generalized voigt function including collisional narrowing. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 14(9) :943–951.
- [Hourdin et al., 2006] Hourdin, F., Musat, I., Bony, S., Braconnot, P., Codron, F., Dufresne, J.-L., Fairhead, L., Filiberti, M.-A., Friedlingstein, P., Grandpeix, J.-Y., et al. (2006). The lmdz4 general circulation model : climate performance and sensitivity to parametrized physics with emphasis on tropical convection. *Climate Dynamics*, 27(7) :787–813.
- [Howell et al., 2020] Howell, J. R., Mengüç, M. P., Daun, K., and Siegel, R. (2020). *Thermal radiation heat transfer*. CRC press.
- [Howell and Perlmutter, 1964] Howell, J. R. and Perlmutter, M. (1964). Monte Carlo Solution of Thermal Transfer Through Radiant Media Between Gray Walls. *Journal of Heat Transfer*, 86(1) :116–122.
- [Huang et al., 2005] Huang, Y., Liang, X.-G., and Xia, X.-L. (2005). Monte carlo simulation of radiative transfer in scattering, emitting, absorbing slab with gradient index. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 92(1) :111 – 120.
- [Huang et al., 2017] Huang, Y. W., Chen, M. Q., and Li, Y. (2017). An innovative evaluation method for kinetic parameters in distributed activation energy model and its application in thermochemical process of solid fuels. *Thermochimica Acta*, 655(April) :42–51.
- [Humlíček, 1982] Humlíček, J. (1982). Optimized computation of the voigt and complex probability functions. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 27(4) :437–444.
- [Ibarrart, 2020] Ibarrart, L. (2020). *Description en espaces de chemins et méthode de Monte Carlo pour les transferts thermiques couplés dans les structures fluides et solides, une approche compatible avec l’informatique graphique*. PhD thesis, Ecole des Mines d’Albi-Carmaux.
- [Ibarrart et al., 2022] Ibarrart, L., Blanco, S., Caliot, C., Dauchet, J., Eibner, S., El-Hafi, M., Farges, O., Forest, V., Fournier, R., Gautrais, J., Konduru, R., Penazzi, L., Tregan, J.-M., Vourc’h, T., and Yaacoub, D. (2022). Advection, diffusion and linear transport in a single path-sampling Monte-Carlo algorithm : getting insensitive to geometrical refinement. working paper or preprint.
- [Ibarrart et al., 2018] Ibarrart, L., Caliot, C., El Hafi, M., Fournier, R., Blanco, S., Dutour, S., Dauchet, J., Tregan, J.-M., Eymet, V., and Forest, V. (2018). Combined conductive-convective-radiative heat transfer in complex geometry using the monte carlo method : Application to solar receivers. In *International Heat Transfer Conference Digital Library*. Begel House Inc.
- [Ihrke et al., 2007] Ihrke, I., Ziegler, G., Tevs, A., Theobalt, C., Magnor, M., and Seidel, H.-P. (2007). Eikonal rendering : Efficient light transport in refractive objects. *ACM Trans. Graph.*, 26(3) :59–es.
- [IPCC, 2021] IPCC (2021). In Masson-Delmotte, V., Zhai, P., Pirani, A., Connors, S. L., Péan, C., Berger, S., Caud, N., Chen, Y., Goldfarb, L., Gomis, M. I., Huang, M., Leitzell, K., Lonnoy, E., Matthews, J. B. R., Maycock, T. K., Waterfield, T., Yelekçi, O., Yu, R., and Zhou, B., editors, *Climate Change 2021 : The Physical Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, page 2391. Cambridge University Press. In Press.
- [James, 2006] James, F., editor (2006). *Statistical methods in experimental physics*. World Scientific, Hackensack, NJ, 2nd ed edition.
- [Jeevanjee et al., 2021] Jeevanjee, N., Seeley, J. T., Paynter, D., and Fueglistaler, S. (2021). An analytical model for spatially varying clear-sky co2 forcing. *Journal of Climate*, 34(23) :9463 – 9480.
- [Karman et al., 2019] Karman, T., Gordon, I. E., van der Avoird, A., Baranov, Y. I., Boulet, C., Drouin, B. J., Groenenboom, G. C., Gustafsson, M., Hartmann, J.-M., Kurucz, R. L., Rothman, L. S., Sun, K., Sung, K., Thalman, R., Tran, H., Wishnow, E. H., Wordsworth, R., Vigasin, A. A., Volkamer, R., and van der Zande, W. J. (2019). Update of the hitran collision-induced absorption section. *Icarus*, 328 :160–175.

- [Kawrakow and Fippel, 2000] Kawrakow, I. and Fippel, M. (2000). Investigation of variance reduction techniques for monte carlo photon dose calculation using xvmc. *Physics in Medicine & Biology*, 45(8) :2163.
- [Kay and Kajiya, 1986] Kay, T. L. and Kajiya, J. T. (1986). Ray tracing complex scenes. *SIGGRAPH Comput. Graph.*, 20(4) :269–278.
- [Khan and Jiang, 2003] Khan, T. and Jiang, H. (2003). A new diffusion approximation to the radiative transfer equation for scattering media with spatially varying refractive indices. *Journal of Optics A : Pure and Applied Optics*, 5(2) :137–141.
- [Khisamutdinov and Sidorenko, 1995] Khisamutdinov, A. I. and Sidorenko, L. (1995). Monte carlo fictitious collision algorithms for nonlinear boltzmann equation.
- [Koura, 1986] Koura, K. (1986). Null-collision technique in the direct-simulation monte carlo method. *The Physics of fluids*, 29(11) :3509–3511.
- [Kuntz and Höpfner, 1999] Kuntz, M. and Höpfner, M. (1999). Efficient line-by-line calculation of absorption coefficients. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 63(1) :97–114.
- [Kutz et al., 2017a] Kutz, P., Habel, R., Li, Y. K., and Novák, J. (2017a). Spectral and decomposition tracking for rendering heterogeneous volumes. *ACM Transactions on Graphics (TOG)*, 36(4) :1–16.
- [Kutz et al., 2017b] Kutz, P., Habel, R., Li, Y. K., and Novák, J. (2017b). Spectral and decomposition tracking for rendering heterogeneous volumes. *ACM Transactions on Graphics (TOG)*, 36(4) :1–16.
- [Lacis and Oinas, 1991] Lacis, A. A. and Oinas, V. (1991). A description of the correlated k distribution method for modeling nongray gaseous absorption, thermal emission, and multiple scattering in vertically inhomogeneous atmospheres. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 96(D5) :9027–9063.
- [Lapeyre, 2021] Lapeyre, P. (2021). *Un modèle de transfert radiatif pour la sensibilité géométrique : lecture physique des algorithmiques de Monte-Carlo via la double randomisation*. PhD thesis, Perpignan.
- [Lin and Bardsley, 1977] Lin, S. L. and Bardsley, J. N. (1977). Monte Carlo simulation of ion motion in drift tubes. *The Journal of Chemical Physics*, 66(2) :435–445. Publisher : American Institute of Physics.
- [Lin et al., 2009] Lin, Y. C., Cho, J., Tompsett, G. A., Westmoreland, P. R., and Huber, G. W. (2009). Kinetics and mechanism of cellulose pyrolysis. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(46) :20097–20107.
- [Liu et al., 2004] Liu, L., Zhang, H., and Tan, H. (2004). Monte Carlo discrete curved ray-tracing method for radiative transfer in an absorbing-emitting semitransparent slab with variable spatial refractive index. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 84(3) :357–362.
- [Logan, 1998] Logan, S. R. (1998). *Introduction à la cinétique chimique : cours et exercices corrigés : licence, Ecoles d'ingénieurs*. Dunod, Paris.
- [Longo, 2002] Longo, S. (2002). Direct derivation of skullerud's monte carlo method for charged particle transport from the linear boltzmann equation. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, 313(3-4) :389–396.
- [López-Puertas and Taylor, 2001] López-Puertas, M. and Taylor, F. W. (2001). *Non-LTE Radiative Transfer in the Atmosphere*. WORLD SCIENTIFIC.
- [MacMillan, 1967] MacMillan, D. (1967). Note on a paper by j. spanier concerning monte carlo estimators. *SIAM Journal on Applied Mathematics*, 15(2) :264–268.
- [Malkmus, 1967] Malkmus, W. (1967). Random Lorentz Band Model with Exponential-Tailed S-1 Line-Intensity Distribution Function. *Journal of the Optical Society of America*, 57(3) :323.

- [Manabe and Stouffer, 1980] Manabe, S. and Stouffer, R. J. (1980). Sensitivity of a global climate model to an increase of CO₂ concentration in the atmosphere. *J. Geophys. Res.-Oce.*, 85(C10) :5529–5554.
- [Manabe and Wetherald, 1967] Manabe, S. and Wetherald, R. T. (1967). Thermal equilibrium of the atmosphere with a given distribution of relative humidity. *J. Atmos. Sci.*, 24(3) :241–259.
- [Manabe and Wetherald, 1975] Manabe, S. and Wetherald, R. T. (1975). The effects of doubling the co2 concentration on the climate of a general circulation model. *J. Atmos. Sci.*, 32(1) :3–15.
- [Marchuk et al., 1980] Marchuk, G. I., Mikhailov, G. A., Nazaraliev, M. A., Darbinjan, R. A., Kargin, B. A., and Elepov, B. S. (1980). Elements of radiative-transfer theory used in the monte carlo methods. In *The Monte Carlo methods in atmospheric optics*, pages 5–17. Springer.
- [Matsumoto and Nishimura, 1998] Matsumoto, M. and Nishimura, T. (1998). Mersenne twister : a 623-dimensionally equidistributed uniform pseudo-random number generator. *ACM Transactions on Modeling and Computer Simulation*, 8(1) :3–30.
- [Metropolis and Ulam, 1949] Metropolis, N. and Ulam, S. (1949). The Monte Carlo Method. *Journal of the American Statistical Association*, 44(247) :335–341.
- [Miura and Maki, 1998] Miura, K. and Maki, T. (1998). A Simple Method for Estimating $f(E)$ and $k_0(E)$ in the Distributed Activation Energy Model. *Energy & Fuels*, 12(5) :864–869.
- [Mondelain et al., 2013] Mondelain, D., Aradj, A., Kassi, S., and Campargue, A. (2013). The water vapour self-continuum by crds at room temperature in the 1.6 μ m transparency window. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 130 :381–391. HITRAN2012 special issue.
- [Mondelain et al., 2007] Mondelain, D., Payan, S., Deng, W., Camy-Peyret, C., Hurtmans, D., and Mantz, A. W. (2007). Measurement of the temperature dependence of line mixing and pressure broadening parameters between 296 and 90k in the ν_3 band of 12ch4 and their influence on atmospheric methane retrievals. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 244(2) :130–137.
- [Myhre et al., 2009] Myhre, G., Cook, J., Shine, K. P., Clark, H., Karcher, F., Markowicz, K., Kardas, A., Wolkenberg, P., et al. (2009). Intercomparison of radiative forcing calculations of stratospheric water vapour and contrails. *Meteorologische Zeitschrift*, 18(6) :585.
- [Myhre et al., 2014] Myhre, G., Shindell, D., and Pongratz, J. (2014). Anthropogenic and natural radiative forcing. In Stocker, T., editor, *Climate change 2013 : the physical science basis ; Working Group I contribution to the fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, pages 659–740. Cambridge University Press, Cambridge.
- [Nasfi et al., 2022] Nasfi, M., Carrier, M., and Salvador, S. (2022). Reconsidering the potential of micropyrolyzer to investigate biomass fast pyrolysis without heat transfer limitations. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 165(June) :105582.
- [Ngo et al., 2013] Ngo, N., Lisak, D., Tran, H., and Hartmann, J.-M. (2013). An isolated line-shape model to go beyond the voigt profile in spectroscopic databases and radiative transfer codes. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 129 :89–100.
- [Nordebo, 2021] Nordebo, S. (2021). Uniform error bounds for fast calculation of approximate voigt profiles. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 270 :107715.
- [Novák et al., 2014] Novák, J., Selle, A., and Jarosz, W. (2014). Residual ratio tracking for estimating attenuation in participating media. *ACM Trans. Graph.*, 33(6).
- [Nyffenegger-Péré, 2024] Nyffenegger-Péré, Y. (2024). Démonstration de l'équation de transfert radiatif avec indice de réfraction variable. Working paper or preprint, hal-04728212.
- [Nyffenegger-Péré et al., 2023] Nyffenegger-Péré, Y., Carrier, M., Eibner, S., El Hafi, M., Nasfi, M., and Sahim, A. (2023). A monte carlo-based strategy to assess complex kinetics : Application of the null-reaction method to daem. *The Journal of Physical Chemistry A*, 127(8) :1988–1997.
- [Paquette et al., 1998] Paquette, E., Poulin, P., and Drettakis, G. (1998). A light hierarchy for fast rendering of scenes with many lights. *Computer Graphics Forum*, 17(3) :63–74.

- [Penazzi, 2020] Penazzi, L. (2020). *Construction d'une fonction de transfert par la méthode Monte Carlo Symbolique : application à la thermique couplée en géométries complexes*. PhD thesis, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux.
- [Penazzi et al., 2019] Penazzi, L., Blanco, S., Caliot, C., Coustet, C., El Hafi, M., Fournier, R., Galtier, M., Ibarrart, L., and Roger, M. (2019). Toward the use of symbolic monte carlo for conduction-radiation coupling in complex geometries. In *Proceedings of the 9th International Symposium on Radiative Transfer, RAD-19*. Begel House Inc.
- [Perlmutter and Howell, 1964] Perlmutter, M. and Howell, J. R. (1964). Radiant Transfer Through a Gray Gas Between Concentric Cylinders Using Monte Carlo. *Journal of Heat Transfer*, 86(2) :169–179.
- [Perré et al., 2021] Perré, P., Tian, Y., Lu, P., Malinowska, B., Bekri, J. E., and Colin, J. (2021). A robust and frugal model of biomass pyrolysis in the range 100–800 °C : Inverse analysis of DAEM parameters, validation on static tests and determination of heats of reaction. *Fuel*, 288(June 2020).
- [Perrin and Hartmann, 1989] Perrin, M. and Hartmann, J. (1989). Temperature-dependent measurements and modeling of absorption by co₂-n₂ mixtures in the far line-wings of the 4.3 μ m co₂ band. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 42(4) :311–317.
- [Pincus et al., 2020] Pincus, R., Buehler, S. A., Brath, M., Crevoisier, C., Jamil, O., Franklin Evans, K., Manners, J., Menzel, R. L., Mlawer, E. J., Paynter, D., Pernak, R. L., and Tellier, Y. (2020). Benchmark calculations of radiative forcing by greenhouse gases. *J. Geophys. Res.-Atm.*, 125(23) :e2020JD033483.
- [Pincus et al., 2016] Pincus, R., Forster, P. M., and Stevens, B. (2016). The radiative forcing model intercomparison project (rfmip) : experimental protocol for cmip6. *Geoscientific Model Development*, 9(9) :3447–3460.
- [Pine, 1999] Pine, A. (1999). Asymmetries and correlations in speed-dependent dicke-narrowed line shapes of argon-broadened hf. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 62(4) :397–423.
- [Please et al., 2003] Please, C. P., McGuinness, M. J., and McElwain, D. L. S. (2003). Approximations to the distributed activation energy model for the pyrolysis of coal. *Combustion and Flame*, 133 :107–117.
- [Pomraning, 1968] Pomraning, G. (1968). Radiative transfer in dispersive media. *The Astrophysical Journal*, 153 :321.
- [Premaratne et al., 2005] Premaratne, M., Premaratne, E., and Lowery, A. J. (2005). The photon transport equation for turbid biological media with spatially varying isotropic refractive index. *Optics Express*, 13(2) :389.
- [Ptashnik et al., 2011] Ptashnik, I. V., McPheat, R. A., Shine, K. P., Smith, K. M., and Williams, R. G. (2011). Water vapor self-continuum absorption in near-infrared windows derived from laboratory measurements. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 116(D16).
- [Ramer, 1972] Ramer, U. (1972). An iterative procedure for the polygonal approximation of plane curves. *Computer Graphics and Image Processing*, 1(3) :244–256.
- [Rautian and Sobelman, 1966] Rautian, S. and Sobelman, I. (1966). The influence of collisions on doppler broadening of spectral lines. *Usp. Fiz. Nauk*, 90 :209–236.
- [Rees, 1968] Rees, H. D. (1968). Calculation of steady state distribution functions by exploiting stability. *Physics Letters A*, 26(9) :416–417. Publisher : Elsevier.
- [Reese et al., 2001] Reese, J., Raimondeau, S., and Vlachos, D. (2001). Monte carlo algorithms for complex surface reaction mechanisms : efficiency and accuracy. *Journal of Computational Physics*, 173(1) :302–321.
- [Rehfeld et al., 2008] Rehfeld, N. S., Stute, S., Soret, M., Apostolakis, J., and Buvat, I. (2008). Optimization of photon tracking in gate. In *2008 IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record*, pages 4013–4015. IEEE.

- [Rjasanow and Wagner, 1998] Rjasanow, S. and Wagner, W. (1998). A generalized collision mechanism for stochastic particle schemes approximating boltzmann-type equations. *Computers & Mathematics with Applications*, 35(1-2) :165–178.
- [Roger et al.,] Roger, M., Blanco, S., El Hafi, M., and Fournier, R. Monte Carlo Estimates of Domain-Deformation Sensitivities. 95(18) :180601.
- [Rosenkranz, 1975] Rosenkranz, P. (1975). Shape of the 5 mm oxygen band in the atmosphere. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 23(4) :498–506.
- [Rothman et al., 2010] Rothman, L., Gordon, I., Barber, R., Dothe, H., Gamache, R., Goldman, A., Perevalov, V., Tashkun, S., and Tennyson, J. (2010). Hitemp, the high-temperature molecular spectroscopic database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 111(15) :2139–2150. XVIth Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy (HighRus-2009).
- [Sans et al., 2021] Sans, M., El Hafi, M., Eymet, V., Forest, V., Fournier, R., and Villefranque, N. (2021). Null-collision meshless monte carlo - a new reverse monte carlo algorithm designed for laser-source emission in absorbing/scattering inhomogeneous media. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 271 :107725.
- [Schreier, 1992] Schreier, F. (1992). The voigt and complex error function : A comparison of computational methods. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 48(5) :743–762. Special Issue Conference on Molecular Spectroscopic Databases.
- [Scott and Chedin, 1981] Scott, N. A. and Chedin, A. (1981). A fast line-by-line method for atmospheric absorption computations : The automatized atmospheric absorption atlas. *Journal of Applied Meteorology (1962-1982)*, 20(7) :802–812.
- [Shendeleva, 2004] Shendeleva, M. L. (2004). Radiative transfer in a turbid medium with a varying refractive index : comment. *Journal of the Optical Society of America A*, 21(12) :2464.
- [Shindell et al., 2013] Shindell, D. T., Lamarque, J.-F., Schulz, M., Flanner, M., Jiao, C., Chin, M., Young, P. J., Lee, Y. H., Rotstayn, L., Mahowald, N., Milly, G., Faluvegi, G., Balkanski, Y., Collins, W. J., Conley, A. J., Dalsoren, S., Easter, R., Ghan, S., Horowitz, L., Liu, X., Myhre, G., Nagashima, T., Naik, V., Rumbold, S. T., Skeie, R., Sudo, K., Szopa, S., Takemura, T., Voulgarakis, A., Yoon, J.-H., and Lo, F. (2013). Radiative forcing in the accmip historical and future climate simulations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(6) :2939–2974.
- [Skullerud, 1968] Skullerud, H. R. (1968). The stochastic computer simulation of ion motion in a gas subjected to a constant electric field. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 1(11) :1567. Publisher : IOP Publishing.
- [Spanier, 1970] Spanier, J. (1970). An analytic approach to variance reduction. *SIAM Journal on Applied Mathematics*, 18(1) :172–190.
- [Sparks, 1997] Sparks, L. (1997). Efficient line-by-line calculation of absorption coefficients to high numerical accuracy. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 57(5) :631–650.
- [Stam and Languénou, 1996] Stam, J. and Languénou, E. (1996). Ray tracing in non-constant media. In Pueyo, X. and Schröder, P., editors, *Rendering Techniques '96*, pages 225–234, Vienna. Springer Vienna.
- [Tellier, 2021] Tellier, Y. (2021). *Apport du sondeur infrarouge IASI à la détermination des flux radiatifs et du taux de chauffage vertical à grande longueur d'onde*. PhD thesis, Institut Polytechnique de Paris.
- [Tennyson et al., 2014] Tennyson, J., Bernath, P. F., Campargue, A., Császár, A. G., Daumont, L., Gamache, R. R., Hodges, J. T., Lisak, D., Naumenko, O. V., Rothman, L. S., Tran, H., Zobov, N. F., Buldyreva, J., Boone, C. D., Vizia, M. D. D., Gianfrani, L., Hartmann, J.-M., McPheat, R., Weidmann, D., Murray, J., Ngo, N. H., and Polyansky, O. L. (2014). Recommended isolated-line profile for representing high-resolution spectroscopic transitions (iupac technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 86(12) :1931–1943.

- [Tennyson and Yurchenko, 2012] Tennyson, J. and Yurchenko, S. N. (2012). ExoMol : molecular line lists for exoplanet and other atmospheres. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 425(1) :21–33.
- [Terrée, 2015] Terrée, G. (2015). *Méthode de Monte-Carlo et non-linéarités : de la physique du transfert radiatif à la cinétique des gaz*. PhD thesis, Ecole nationale des Mines d’Albi-Carmaux.
- [Terrée et al., 2022] Terrée, G., El Hafi, M., Blanco, S., Fournier, R., Dauchet, J., and Gautrais, J. (2022). Addressing the gas kinetics boltzmann equation with branching-path statistics. *Phys. Rev. E*, 105 :025305.
- [Tonkov et al., 1996a] Tonkov, M., Filippov, N., Timofeyev, Y., and Polyakov, A. (1996a). A simple model of the line mixing effect for atmospheric applications : Theoretical background and comparison with experimental profiles. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 56(5) :783–795.
- [Tonkov et al., 1996b] Tonkov, M. V., Filippov, N. N., Bertsev, V. V., Bouanich, J. P., Van-Thanh, N., Brodbeck, C., Hartmann, J. M., Boulet, C., Thibault, F., and Doucen, R. L. (1996b). Measurements and empirical modeling of pure co2 absorption in the 2.3- μm region at room temperature : far wings, allowed and collision-induced bands. *Appl. Opt.*, 35(24) :4863–4870.
- [Tregan, 2020] Tregan, J.-M. (2020). *Thermique non-linéaire et Monte-Carlo*. PhD thesis, Université Toulouse 3 Paul Sabatier.
- [Tregan et al., 2022] Tregan, J.-M., Amestoy, J.-L., Bati, M., Bézian, J.-J., Blanco, S., Brunel, L., Caliot, C., Charon, J., Cornet, J.-F., Coustet, C., D’alençon, L., Dauchet, J., Dutour, S., Eibner, S., El-Hafi, M., Eymet, V., Farges, O., Forest, V., Fournier, R., Galtier, M., Gattepaille, V., Gautrais, J., He, Z., Hourdin, F., Ibarrrart, L., Joly, J.-L., Lapeyre, P., Lavieille, P., Lecureux, M.-H., Lluc, J., Miscevic, M., Mourtaday, N. C., NYFFENEGGER-PERE, Y., Pelissier, L. P., Penazzi, L., Piaud, B., Rodrigues-Viguier, C., Roques, G., Roger, M., Saez, T., Terrée, G., Villefranque, N., Vourc’h, T., and Yaacoub, D. (2022). Coupling radiative, conductive and convective heat-transfers in a single Monte Carlo algorithm : a general theoretical framework for linear situations. working paper or preprint.
- [Tregan et al., 2020] Tregan, J.-M., Blanco, S., Dauchet, J., El Hafi, M., Fournier, R., Ibarrrart, L., Lapeyre, P., and Villefranque, N. (2020). Convergence issues in derivatives of monte carlo null-collision integral formulations : A solution. *Journal of Computational Physics*, 413 :109463.
- [Tualle and Tinetti, 2003] Tualle, J.-M. and Tinetti, E. (2003). Derivation of the radiative transfer equation for scattering media with a spatially varying refractive index. *Optics Communications*, 228(1-3) :33–38.
- [Vand, 1943] Vand, V. (1943). A theory of the irreversible electrical resistance changes of metallic films evaporated in vacuum. *Proceedings of the Physical Society*, 55(3) :222.
- [Varghese and Hanson, 1984] Varghese, P. L. and Hanson, R. K. (1984). Collisional narrowing effects on spectral line shapes measured at high resolution. *Appl. Opt.*, 23(14) :2376–2385.
- [Varhegyi et al., 2002] Varhegyi, G., Szabo, P., and Antal, M. J. (2002). Kinetics of Charcoal Devolatilization. *Energy & Fuels*, (16) :724–731.
- [Villefranque, 2019] Villefranque, N. (2019). *Les effets radiatifs 3D des nuages de couche limite : de leur simulation explicite à leur paramétrisation*. PhD thesis, Université Paul Sabatier-Toulouse III.
- [Villefranque et al., 2019] Villefranque, N., Fournier, R., Couvreur, F., Blanco, S., Cornet, C., Eymet, V., Forest, V., and Tregan, J.-M. (2019). A path-tracing monte carlo library for 3-d radiative transfer in highly resolved cloudy atmospheres. *Journal of Advances in Modeling Earth Systems*, 11(8) :2449–2473.
- [Vinu and Broadbelt, 2012] Vinu, R. and Broadbelt, L. J. (2012). Unraveling Reaction Pathways and Specifying Reaction Kinetics for Complex Systems. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 3 :29–54.

- [Vyazovkin et al., 2011] Vyazovkin, S., Burnham, A. K., Criado, J. M., Pérez-maqueda, L. A., Popescu, C., and Sbirrazzuoli, N. (2011). ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica Acta*, 520 :1–19.
- [Wald et al., 2008] Wald, I., Benthin, C., and Boulos, S. (2008). Getting rid of packets-efficient simd single-ray traversal using multi-branching bvhs. In *2008 IEEE Symposium on Interactive Ray Tracing*, pages 49–57. IEEE.
- [Wald et al., 2007] Wald, I., Boulos, S., and Shirley, P. (2007). Ray tracing deformable scenes using dynamic bounding volume hierarchies. *ACM Transactions on Graphics (TOG)*, 26(1) :6–es.
- [Wald and Havran, 2006] Wald, I. and Havran, V. (2006). On building fast kd-trees for ray tracing, and on doing that in $o(n \log n)$. In *2006 IEEE Symposium on Interactive Ray Tracing*, pages 61–69. IEEE.
- [Wald et al., 2014] Wald, I., Woop, S., Benthin, C., Johnson, G. S., and Ernst, M. (2014). Embree : A kernel framework for efficient cpu ray tracing. *ACM Trans. Graph.*, 33(4).
- [Walter et al., 2005] Walter, B., Fernandez, S., Arbree, A., Bala, K., Donikian, M., and Greenberg, D. P. (2005). Lightcuts : A scalable approach to illumination. In *ACM SIGGRAPH 2005 Papers, SIGGRAPH '05*, page 1098–1107, New York, NY, USA. Association for Computing Machinery.
- [Wang et al., 1997] Wang, L. V., Nordquist, R. E., and Chen, W. R. (1997). Optimal beam size for light delivery to absorption-enhanced tumors buried in biological tissues and effect of multiple-beam delivery : a monte carlo study. *Applied optics*, 36(31) :8286–8291.
- [Wang et al., 2014] Wang, P., Arridge, S. R., and Jiang, M. (2014). Radiative transfer equation for media with spatially varying refractive index. *Physical Review A*, 90(2) :023803.
- [Wang et al., 2016] Wang, S., Ru, B., Dai, G., Lin, H., and Zhang, L. (2016). Influence mechanism of torrefaction on softwood pyrolysis based on structural analysis and kinetic modeling. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(37) :16428–16435.
- [Woodcock et al., 1965] Woodcock, E., Murphy, T., Hemmings, P., and Longworth, S. (1965). Techniques used in the gem code for monte carlo neutronics calculations in reactors and other systems of complex geometry. In *Proc. Conf. Applications of Computing Methods to Reactor Problems*, volume 557.
- [Wordsworth et al., 2010] Wordsworth, R., Forget, F., and Eymet, V. (2010). Infrared collision-induced and far-line absorption in dense co2 atmospheres. *Icarus*, 210(2) :992–997.
- [Xia et al., 2006] Xia, X.-L., Ren, D.-P., and Tan, H.-P. (2006). A Curve Monte Carlo Method for Radiative Heat Transfer in Absorbing and Scattering Gradient-Index Medium. *Numerical Heat Transfer, Part B : Fundamentals*, 50(2) :181–192.
- [Yuksel, 2019] Yuksel, C. (2019). Stochastic Lightcuts. In Steinberger, M. and Foley, T., editors, *High-Performance Graphics - Short Papers*. The Eurographics Association.