

Modélisation et simulation numérique de la dynamique des aérosols atmosphériques

Edouard Debry

2005-01-10 13:16



THESE DE DOCTORAT DE L'ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES

Spécialité
Sciences de l'environnement

Présentée par
Edouard Debry

pour obtenir le titre de Docteur de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées

Modélisation et simulation numérique de la dynamique des aérosols atmosphériques

Soutenue le 13 Décembre 2004 devant le jury composé de :

Spyros Pandis	(CMU, Pittsburgh, USA)	Rapporteur
Adrian Sandu	(Virginia Tech, USA)	Rapporteur (non présent)
Robert Rosset	(LA, Toulouse)	Président du jury
Pierre Plion	(EDF)	Examineur
Gilles Bergametti	(LISA, Paris XII)	Directeur de thèse
Bruno Sportisse	(ENPC-CEREA)	Co-Directeur de thèse

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Bruno Sportisse, avec qui j'ai commencé à travailler durant mon stage de DEA, quand le CEREAs n'existait pas encore. Ses nombreuses qualités m'ont convaincues de me lancer dans l'aventure de la thèse. Cela a été un réel plaisir de travailler avec lui. Je garde un très bon souvenir du travail patient et méthodique de compréhension des aérosols atmosphériques que nous avons mené ensemble, et qui aboutit aujourd'hui au modèle *SIREAM*. Je ne saurais également trop le remercier pour le soutien qu'il m'a manifesté tout au long de ces quatre années.

Je voudrais aussi remercier Spyros Pandis. La plupart des travaux menés au cours de cette thèse n'aurait été possible sans son aimable collaboration. J'ai particulièrement apprécié d'avoir été accueilli à Pittsburgh et d'avoir pu discuter avec lui et ses élèves. Les échanges que nous avons eus par la suite, entre moi, Bruno, lui et ses élèves, ont permis d'éclaircir de nombreux points. Je lui suis également très reconnaissant d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je tiens à remercier Gilles Bergametti pour avoir assumé la direction de cette thèse et pour le soutien constant qu'il a apporté à notre travail.

Je remercie Robert Rosset d'avoir accepté de faire partie du jury ; j'ai été très honoré de recevoir de lui le titre de Docteur.

Je remercie Adrian Sandu d'avoir aimablement accepté d'être un des rapporteurs du jury. Je remercie également Pierre Plion pour avoir accepté de faire partie du jury, ses remarques constructives ont contribué à améliorer la version définitive du manuscrit.

Je tiens ensuite à remercier toutes les personnes avec qui j'ai eu l'occasion de travailler et d'échanger au cours de ces quatre années, notamment Luc Musson-Genon, Bernard Aumont, Marc Boquet, Bertrand Carissimo, Jean Pierre Issartel, Stephanie Lacour et Pierre Plion ; sans oublier les doctorants et post-doc du CEREVE et du CEREAs avec qui j'ai partagé de bons moments : Rafik Djouad, Jérôme Dispan, Olivier Payrastre, Claire Oms, Denis Quélo (avec qui j'ai déjà fait un bout de chemin), Jaouad Boutahar, Yelva Roustan, Vivien Mallet, Maya Milliez, Bastien Albriet, Rémy Lagache, Monika Krysta, Kathleen Fahey (thank you Kathleen), Hadjira Foudhil, Karine Sartelet, German Torres et Mohammad Taghavi.

Je tiens aussi à remercier Jacques Daniel pour sa disponibilité à toutes

mes questions de nature informatique et ses prompts dépannages.

Je remercie également le secrétariat du CEREVE, Catherine Charleux, Annick Piazza et Khadija Elouali, qui m'ont été d'un grand secours dans toutes les tâches administratives. Merci à elles pour leur disponibilité et leur gentillesse.

Ma gratitude va aussi à l'Ecole Doctorale Ville et Environnement, et tout particulièrement à Jean-Claude Deutsch et Catherine Alcouffe pour leur aimable bienveillance.

Je remercie enfin l'Ecole des Ponts et Chaussées pour avoir permis et financée cette thèse. Je remercie tout particulièrement Mme Claude Tu pour sa disponibilité et sa gentillesse dans l'organisation de la soutenance.

Résumé général

Des modèles de chimie-transport (CTM) permettent à présent de suivre de manière réaliste l'évolution des polluants (NO_2 , ozone) en phase gazeuse dans l'atmosphère. Cependant une part non négligeable de la pollution est émise directement dans l'atmosphère sous forme de fines particules en suspension, les aérosols.

La présence des aérosols dans l'atmosphère donne lieu à différents processus physiques, parmi lesquels notamment l'échange entre phase gaz et phase condensée (condensation/évaporation). Les aérosols ont aussi un impact direct sur le bilan radiatif de l'atmosphère (absorption et diffusion du rayonnement solaire), la formation des gouttes de nuage (activation), et peuvent constituer un risque sanitaire pour les plus petits d'entre eux (pénétration dans le système respiratoire).

La prise en compte des aérosols dans les CTM s'avère donc nécessaire afin de mieux représenter la pollution atmosphérique. Les processus physiques (coagulation, dépôt, condensation/évaporation) auxquels sont soumis les aérosols se révèlent très sensibles à leur taille et composition chimique. Il apparaît donc crucial dans la modélisation des aérosols de pouvoir suivre leur distribution en taille ainsi que leur composition chimique.

Dans ce contexte, cette thèse a pour objet la modélisation et la simulation numérique de l'Equation Générale de la Dynamique des aérosols (GDE).

Dans la partie I on présente l'équation générale de la dynamique des aérosols (GDE), quelques points théoriques de la modélisation, ainsi que les propriétés spécifiques à chaque processus de la GDE.

L'étude de différentes méthodes numériques (partie II) a permis l'élaboration du module d'aérosols résolu en taille *SIREAM*. Ses principales caractéristiques sont une discrétisation sectionnelle et le découplage des processus. Ce module a été inséré au modèle eulérien tridimensionnel POLAIR3D et des tests préliminaires de comparaison à des mesures ont été effectués.

La réduction de la GDE initiale (partie III) permet de passer d'un système d'équations raides au système d'équations habituellement intégrées dans les CTM.

Plusieurs points de modélisation restent encore largement ouverts, tels que la meilleure prise en compte de la partie organique des aérosols, la possibilité de représenter des aérosols de même taille et de composition chimique différentes (*mélange externe*), le couplage à la turbulence, et le devenir des petites particules.

Table des matières

Remerciements	3
Résumé général	5
1 Introduction	15
1.1 Modèles de Chimie-Transport	16
1.2 Vers la prise en compte des aérosols	18
1.3 Plan de la thèse	19
Partie I Equations de la dynamique des aérosols (GDE)	21
2 Les aérosols atmosphériques	23
2.1 Généralités	24
2.2 Granulométrie	25
2.3 Composition chimique	27
2.3.1 Partie inorganique	29
2.3.2 Partie organique	30
2.3.3 Quelques exemples	34
2.4 Aérosols versus gouttes de nuage	36
2.4.1 Seuil d'activation	36
2.4.2 Modèles de nuage	37
2.5 Dynamique d'une distribution d'aérosols	38
2.5.1 Vue générale	38
2.5.2 Représentation mathématique	39
2.5.3 Mélange interne versus mélange externe	42
2.6 Equations générales de la dynamique des aérosols (GDE) . . .	43
3 Quelques propriétés de la GDE	45
3.1 Du discret au continu	47
3.1.1 Modèle discret	47
3.1.2 Passage au modèle continu	49

3.1.2.1	Coagulation	50
3.1.2.2	Condensation/évaporation	52
3.1.2.3	Nucléation	53
3.2	Du mélange externe au mélange interne	54
3.2.1	Equations eulériennes du mélange externe	55
3.2.2	Conditions aux limites	56
3.2.3	Equations résultantes du mélange interne	57
3.2.3.1	Terme d'advection	59
3.2.3.2	Termes sources	59
3.2.3.3	Densité numérique interne	60
3.2.3.4	Densités massiques internes	60
3.2.3.5	Approximations	60
3.3	Propriétés de la distribution d'aérosols	61
3.3.1	Coagulation	61
3.3.1.1	Le noyau de coagulation	62
3.3.1.2	Solutions stationnaires	64
3.3.1.3	Conservation de la masse	65
3.3.1.4	Profil des concentrations	68
3.3.1.5	Aérosols multi-composés	71
3.3.1.6	Mélange uniforme	72
3.3.2	Condensation/évaporation	74
3.3.2.1	Etude par les courbes caractéristiques	75
3.3.2.2	Cas de la condensation	77
3.3.2.3	Cas de l'évaporation	80
3.3.2.4	Noyau fonction du temps	82
3.3.2.5	Aérosols multi-composés	83
3.3.2.6	Micro-physique de la condensation	85
3.3.2.7	Expression du noyau de condensation	88
3.3.3	Nucléation	90
3.3.3.1	Aspects cinétiques de la nucléation	90
3.3.3.2	Nucléation dans l'atmosphère	93
3.3.3.3	Nucléation et condensation	95
3.4	Solutions analytiques de la GDE	97
3.4.1	Equations et principes de résolution	97
3.4.2	Coagulation constante et condensation linéaire	99
3.4.3	Coagulation et condensation linéaires	100
3.4.4	Coagulation et condensation constantes	102
3.4.5	Coagulation quadratique	103
3.4.6	Quelques simulations	106

Partie II	Solutions numériques de la GDE	111
4	Synthèse des méthodes numériques utilisées	113
4.1	Les difficultés	115
4.2	Les différentes méthodes	116
4.3	Approches multi-modales	117
4.3.1	Principes	117
4.3.2	Exemples	119
4.4	Echelle logarithmique	120
5	Résolution stochastique	123
5.1	General dynamics equation and mass flow formulation	127
5.1.1	General dynamics equation	128
5.1.1.1	Aerosol size spectrum	128
5.1.1.2	Coagulation kernel	129
5.1.1.3	Condensation/evaporation kernel	129
5.1.1.4	Nucleation kernel	130
5.1.1.5	Deposition kernel	130
5.1.2	Principles and mass flow equation	131
5.2	Mass flow algorithm	132
5.2.1	Description of extended MFA	133
5.2.2	Initialization	134
5.2.3	Time step	134
5.2.4	Calculation of the state at t_{k+1}	135
5.2.4.1	Integration of coagulation	136
5.2.4.2	Integration of condensation/evaporation and deposition	136
5.2.4.3	Integration of nucleation	136
5.3	Some numerical tests	137
5.3.1	Numerical set up	137
5.3.2	Calculations of errors	139
5.3.3	Tests	140
5.3.3.1	Convergence characterization	140
5.3.3.2	Limiting cases	143
5.3.3.3	Realistic cases	146
5.4	Appendix	148
5.4.1	Mass Flow Equation	148
5.4.2	Calculation of λ_k	148

6	Résolution couplée de la GDE	151
6.1	Principe général des formulations variationnelles	153
6.1.1	Formulation faible	153
6.1.2	Projection et choix des fonctions de base	154
6.1.2.1	Méthode des éléments finis	155
6.1.2.2	Méthode spectrale	156
6.1.3	Fonctions tests	158
6.2	Collocation spectrale/Rosenbrock	159
6.2.1	Principe	159
6.2.2	Résolution en temps	160
6.2.3	Plan de l'algorithme	161
6.2.4	Tests numériques	162
6.3	Equation de Volterra/collocation	164
6.3.1	Discretisation en temps	164
6.3.2	Propriétés de l'équation intégrale	166
6.3.2.1	Positivité	166
6.3.2.2	Conservation de la masse	166
6.3.3	Résolution en espace	167
6.3.4	Plan de l'algorithme	169
6.3.5	Tests numériques	169
6.4	Splitting des processus	170
6.4.1	Principe	171
6.4.2	Tests	172
6.5	Conclusion	175
7	Approche sectionnelle pour la coagulation	177
7.1	Introduction	179
7.2	Principe général	179
7.2.1	Discretisation	179
7.2.2	Schéma de fermeture	181
7.2.3	Calcul des coefficients de coagulation	182
7.2.3.1	Les coefficients de Jacobson [46]	183
7.2.3.2	Les coefficients de Fernandez-Diaz [79]	184
7.2.3.3	Les coefficients de Stratton [85]	187
7.2.4	Couples de coagulation	189
7.2.4.1	Cas général	190
7.2.4.2	Cas des boîtes géométriques	190
7.2.5	Résolution en temps	193
7.3	Tests numériques	194
7.3.1	Comportement dynamique	195
7.3.2	Sensibilité aux coefficients de partition	195

7.4	Conclusion	197
8	Condensation/évaporation	199
8.1	Introduction	201
8.2	Point de vue eulérien	202
8.2.1	Approches par volumes finis	202
8.2.2	Limiteur de flux	203
8.2.3	Flux “semi-lagrangien”	204
8.2.3.1	Calcul de la position semi-lagrangienne	206
8.2.3.2	Approximation de la densité numérique	207
8.3	Point de vue lagrangien	209
8.3.1	Courbes caractéristiques	209
8.3.2	Système lagrangien ponctuel	211
8.3.3	Système lagrangien de boîte	212
8.3.4	Schémas de fermeture pour les bornes	214
8.4	Etude dynamique	216
8.4.1	Le système	216
8.4.2	Positivité	216
8.4.3	Résolution en temps	217
8.4.3.1	Schéma explicite <i>ETR</i>	217
8.4.3.2	Schéma implicite <i>Rosenbrock</i>	217
8.4.4	Calcul adaptatif du pas de temps	218
8.4.5	Calcul du Jacobien	218
8.4.6	Tests numériques	220
8.4.6.1	Conditions initiales	220
8.4.6.2	Solution de référence	221
8.4.6.3	Comparaison entre <i>ROS2</i> et <i>ETR</i>	223
8.5	Conclusion	227
Partie III	Le modèle d’aérosol SIREAM	229
9	Réduction	231
9.1	Introduction	233
9.2	Multicomponent GDE for aerosols	235
9.2.1	Background	235
9.2.1.1	Notations and units	235
9.2.1.2	0D Eulerian equations	236
9.2.1.3	Lumping	237
9.2.1.4	Gas equations	238
9.2.1.5	Logarithmic scale	238

9.2.2	Lagrangian formulation	239
9.2.3	Mass transfer	241
9.2.3.1	Condensation/evaporation rate	241
9.2.3.2	Mass-flux limitation	243
9.2.4	Timescales	244
9.3	Slow/fast reduction of the GDE	245
9.3.1	Reduction methods	245
9.3.1.1	Slow/fast systems	245
9.3.1.2	Some numerical criteria	247
9.3.2	Application to the GDE	248
9.3.3	Some numerical methods	250
9.3.3.1	Bulk equilibrium	251
9.3.3.2	Size resolved equilibrium	252
9.4	Numerical tests	253
9.4.1	Setup	253
9.4.2	Tests	254
9.4.2.1	Dynamic behavior	254
9.4.2.2	Benchmark of reducing methods	257
9.5	Conclusion	261
10	Le modèle SIREAM	263
10.1	Formulation du modèle	265
10.1.1	Introduction	265
10.1.2	Temps caractéristiques	266
10.1.3	Réduction du modèle par approximation de l'équilibre thermodynamique interne	268
10.1.3.1	chimie interne	269
10.1.3.2	Contenu en eau liquide	272
10.1.3.3	Conclusion	273
10.1.4	Volume de l'aérosol	273
10.1.5	Limitation du flux d'ion hydronium	275
10.1.6	Concentrations d'équilibre des aérosols solides	279
10.2	Stratégie numérique	282
10.2.1	Coagulation	282
10.2.2	Condensation/évaporation-nucléation	283
10.2.3	Redistribution sur la grille fixe	285
10.2.3.1	Interpolation des densités continues	286
10.2.3.2	Projection des quantités intégrées	287
10.3	Conclusion	288

11 Conclusion générale et perspectives	291
11.1 Le modèle d'aérosols SIREAM	292
11.2 Réduction du modèle	292
11.3 Partie organique des aérosols	293
11.4 Mélange externe	294
11.5 Couplage à la turbulence	295
11.6 Petites particules	295
A Nomenclature	297
B Echelle logarithmique	303
B.1 Coagulation	304
B.2 Condensation/évaporation et nucléation	306
C Coefficients de Volterra	307
Figures	310
Tableaux	314
Bibliographie	315
Index	330

Chapitre 1

Introduction

Résumé

Dans ce chapitre je présente le contexte général , les principaux enjeux liés à une meilleure connaissance des aérosols, et l'organisation de la thèse.

Sommaire

1.1	Modèles de Chimie-Transport	16
1.2	Vers la prise en compte des aérosols	18
1.3	Plan de la thèse	19

1.1 Modèles de Chimie-Transport

La pollution atmosphérique en phase gazeuse est aujourd'hui relativement bien connue, notamment pour la photochimie. Il existe de nombreux modèles de chimie-transport (CTM) qui permettent de suivre la composition chimique de l'atmosphère depuis l'échelle locale à l'échelle globale, contribuant ainsi à prévoir les épisodes de pollution photo-chimique (ozone) et/ou à mieux appréhender le couplage entre la chimie atmosphérique et les changements climatiques.

De manière sommaire, on peut illustrer le système modélisé par les CTM avec le dessin suivant (1.1) :

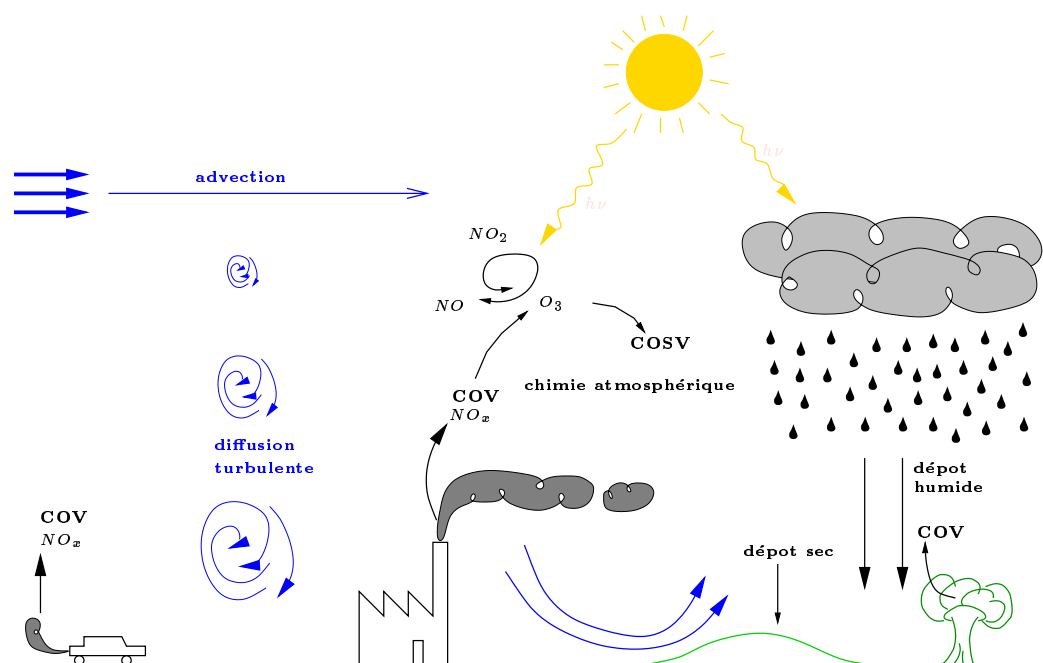


FIG. 1.1: Processus modélisés par les CTM.

Des polluants inorganiques (NO_x) et organiques (COV) sont émis dans l'atmosphère par différentes sources, anthropiques et biogéniques, puis sont transportés par le vent et diffusés verticalement par des instabilités convectives, d'origine thermique. Ils réagissent entre eux pour former d'autres espèces chimiques, tels que les composés organiques secondaires ($COSV$), obtenus par oxidation des COV (composés organiques volatiles). Cette chimie atmosphérique est couplée au rayonnement solaire via les réactions de photolyse.

La durée de vie des polluants dans l'atmosphère se termine lorsqu'ils se déposent sur la surface (dépôt sec), ou sont captés par les gouttes de nuage ou de pluie (lessivage humide).

En terme de modélisation, l'évolution de la concentration gazeuse, notée c_i^g , de l'espèce gazeuse X_i est donnée par une équation d'advection-diffusion-réaction, plus simplement nommée équation de dispersion ([1]) :

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_i^g}{\partial t} = & - \underbrace{\text{div}(\vec{V}(\vec{x}, t)c_i^g)}_{\text{advection par le vent}} + \underbrace{\text{div}(K(\vec{x}, t)\nabla c_i^g)}_{\text{diffusion turbulente}} \\ & + \underbrace{\chi_i^g(\vec{c}, T(\vec{x}, t), RH(\vec{x}, t), I(\vec{x}, t))}_{\text{production chimique}} - \underbrace{\lambda_{\text{wet}}^i c_i^g}_{\text{lessivage humide}} \end{aligned} \quad (1.1)$$

où $\vec{V}$ est la vitesse du vent, K la matrice de diffusion turbulente, T la température, I le flux actinique qui décrit l'état radiatif de l'atmosphère, RH le taux d'humidité, λ_{wet}^i le taux de lessivage humide (paramétré [2]). Le terme χ_i^g décrit les processus de cinétique chimique en phase gazeuse, fonction du mécanisme chimique (CBMIV [3], RACM [4], ...).

L'influence des polluants sur l'écoulement atmosphérique étant négligeable au premier ordre (hors rétroaction radiative), les paramètres météorologiques ($\vec{V}$, RH , T , ...) sont pré-calculés par des modèles météorologiques, puis utilisés comme forçage de l'équation (1.1).

A celle-ci sont généralement associées les conditions aux limites suivantes :

1. au sol :

$$-K(\vec{x}, t) \frac{\partial c_i^g}{\partial z} \Big|_{z=0} = E_i^g(\vec{x}, t) - v_{\text{dep}}^i c_i^g \quad (1.2)$$

où $E_i^g(\vec{x}, t)$ est le terme d'émission et v_{dep}^i la vitesse de dépôt sec.

2. au sommet :

$$-K(\vec{x}, t) \frac{\partial c_i^g}{\partial z} = 0 \quad (1.3)$$

Le sommet correspond à celui de la couche limite atmosphérique (CLA), caractérisée par une diffusion turbulente négligeable, $K \simeq 0$.

Au delà du problème de renseignement des données, les équations (1.1) se révèlent délicates à traiter, notamment en raison du grand nombre d'espèces chimiques à prendre en compte ([5]) et de la dispersion des temps caractéristiques de vie et de réaction des espèces chimiques (raideur numérique).

L'équation de dispersion (1.1) ne décrit que l'évolution de la phase gazeuse de l'atmosphère. Une partie importante de la chimie atmosphérique, par exemple pour la formation du sulfate, ayant lieu dans les gouttes de nuage et de pluie, des modèles de chimie en phase aqueuse diluée sont nécessaires. On

se réfère par exemple à la thèse de Rafik Djouad [6] pour la prise en compte du transfert de masse entre phase gazeuse intersticielle et gouttes d'eau, et de la cinétique en phase aqueuse. La prise en compte de tels modèles s'avère déterminante en présence de nuages.

1.2 Vers la prise en compte des aérosols

Une troisième forme de la matière condensée présente dans l'atmosphère se trouve sous forme de fines particules en suspension, appelées aérosols. Leur interaction avec le système atmosphérique est complexe et peut être illustrée par le dessin suivant (1.2), qui reprend le dessin (1.1) en y rajoutant les aérosols.

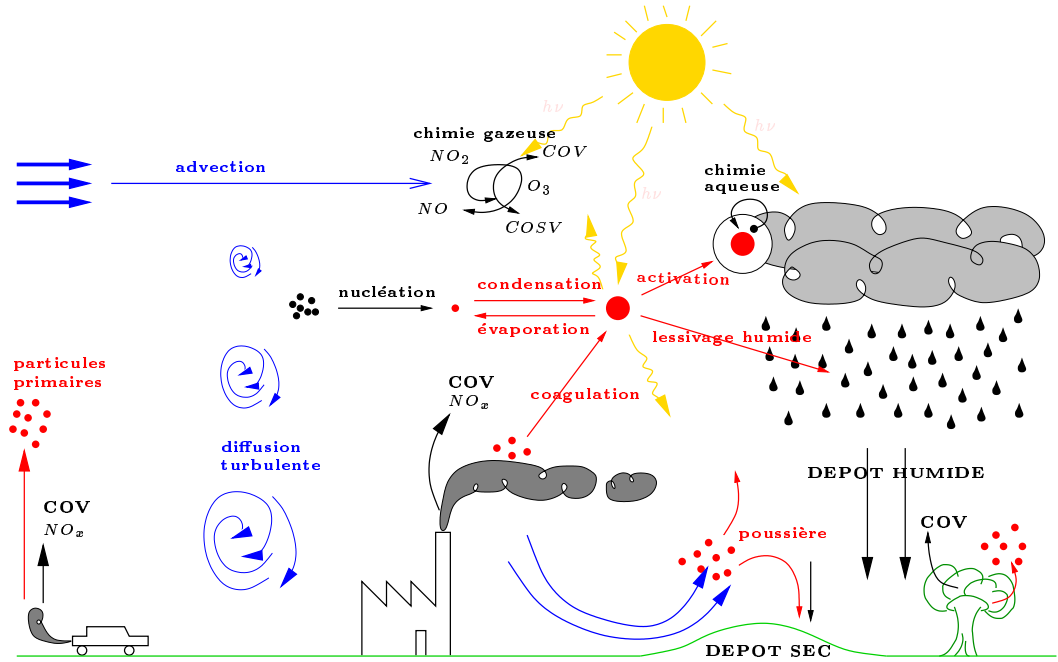


FIG. 1.2: Processus modélisé par les CTM : prise en compte des aérosols.

Les aérosols se distinguent des gouttes de nuage par des diamètres beaucoup plus faibles, de quelques nanomètres à au plus quelques dizaines de micromètres, ainsi que par des mélanges chimiques concentrés, l'hypothèse de milieu dilué n'étant plus valable.

L'intérêt scientifique pour les aérosols est motivé tout d'abord par les craintes quant à leur possible impact sur la santé publique (inhalation des

finies particules).

Une seconde raison est l'interaction entre aérosols et phase gazeuse. Les mécanismes d'oxydation de la chimie en phase gazeuse conduisent à la formation d'espèces fortement polarisées et de faible pression de vapeur saturante. Ces espèces interagissent avec les aérosols via les processus de condensation/évaporation. La grande concentration des polluants dans les aérosols peut également donner lieu à des réactions chimiques (polymérisation) et à la production d'autres polluants non volatiles.

Ces polluants "secondaires" se distinguent des polluants "primaires", émis directement dans l'atmosphère sous forme de particules, telles que les particules de suie.

Une troisième raison est l'interaction entre aérosols et bilan radiatif de l'atmosphère, qui est au coeur des questions actuelles sur le changement climatique. Un premier effet (direct) concerne le comportement radiatif des aérosols, directement influencé par leur distribution en taille. Un second effet (indirect) est lié au rôle joué par les aérosols dans la formation des nuages, du fait que les gouttes de nuage se forment par activation des aérosols suivant leur composition chimique et leur taille.

La modélisation des processus physiques (coagulation, condensation, nucléation) et chimiques (chimie hétérogène) liés aux aérosols, ainsi que leur prise en compte dans les modèles de dispersion constituent donc aujourd'hui un effort crucial dans la modélisation de la pollution atmosphérique, afin de pouvoir bien décrire la distribution en taille et la composition chimique des aérosols.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre de cet effort de modélisation et a pour objectif le développement d'un modèle d'aérosols, son insertion dans un modèle de dispersion et à terme sa validation par confrontation à des mesures. Le travail a plus spécifiquement porté sur les aspects méthodologiques.

1.3 Plan de la thèse

La thèse est organisée de la façon suivante.

La partie I traite des équations générales de la dynamique des aérosols (GDE), que j'ai manipulées tout au long de la thèse. Dans le chapitre 2 je présente les principales propriétés d'une distribution d'aérosols, les points de recherche encore largement ouverts, et sa dynamique atmosphérique. J'énonce ensuite la GDE. Dans le chapitre 3 j'étudie quelques points théoriques liés à la GDE auxquels j'ai souhaité donner une réponse rigoureuse. Par ailleurs je mets en évidence chaque processus.

La partie II est consacrée au traitement numérique de la GDE résolue en

taille. Plusieurs méthodes ont été développées. Le chapitre 5 reprend l'article [7] sur les méthodes stochastiques appliquées à la GDE, qui permettent d'obtenir une solution de référence. Le chapitre 6 traite des méthodes variationnelles. Celles-ci nous ont permis d'étudier le comportement de la GDE avec couplage ou découplage des différents processus physiques. Les approches sectionnelles constituent une part abondante de la littérature existante, développées tout particulièrement pour la coagulation dans le chapitre 7. Enfin le chapitre 8 traite plus spécifiquement de la condensation/évaporation, depuis les approches eulériennes aux approches lagrangiennes. Dans la partie III, je présente le modèle d'aérosols SIREAM (Size REsolved Aerosol Model) développé à la suite des conclusions de la partie précédente.

Le chapitre 9 traite de la réduction de ce modèle, qui fait l'objet d'un article actuellement soumis à publication pour *Journal of Aerosol Science*.

Dans le chapitre 10 nous établissons rigoureusement les équations du modèle à partir des équations de la GDE énoncées au chapitre 2, puis sont rappelées les méthodes d'intégrations choisies.

Partie I

Equations de la dynamique des aérosols (GDE)

Chapitre 2

Les aérosols atmosphériques

Résumé

Ce chapitre a pour but d'introduire les principaux aspects des aérosols atmosphériques : leur granulométrie (ou distribution en taille), leur composition chimique, leur distinctions avec les gouttes de nuage et les différents processus physiques auxquels ils sont soumis.

J'énonce dans la dernière partie l'équation générale de la dynamique des aérosols (GDE) qui gouverne l'évolution des distributions d'aérosols.

Sommaire

2.1	Généralités	24
2.2	Granulométrie	25
2.3	Composition chimique	27
2.3.1	Partie inorganique	29
2.3.2	Partie organique	30
2.3.3	Quelques exemples	34
2.4	Aérosols versus gouttes de nuage	36
2.4.1	Seuil d'activation	36
2.4.2	Modèles de nuage	37
2.5	Dynamique d'une distribution d'aérosols	38
2.5.1	Vue générale	38
2.5.2	Représentation mathématique	39
2.5.3	Mélange interne versus mélange externe	42
2.6	Equations générales de la dynamique des aérosols (GDE)	43

2.1 Généralités

De nombreux modes de classification des aérosols existent. On distingue souvent les aérosols suivant leur composition chimique : aérosols inorganiques/organiques, aérosols minéraux (ou "poussière"), particules de suie, aérosols carbonés, ... On peut aussi les classer suivant leur lieu privilégié de formation : aérosols urbains, ruraux, marins, polaires, troposphériques ou stratosphériques ; ou encore suivant leur processus de formation : *aérosols primaires* (aérosols émis) ou *aérosols secondaires*, c'est-à-dire les aérosols formés par nucléation ou par condensation/évaporation dans l'atmosphère.

Les aérosols peuvent se trouver à l'état liquide ou solide suivant les conditions atmosphériques et leur composition. Les aérosols liquides sont presque toujours de forme sphérique, au contraire des aérosols solides qui prennent une forme généralement caractéristique de ses composants ([8]). Par exemple les particules de carbone présentent généralement une forme fractale (structure du graphite [9]).

Néanmoins à l'échelle macroscopique de notre modélisation, il est d'usage de se ramener à une forme sphérique. Différentes définitions de *diamètres équivalents* le permettent, les plus utilisés étant : le *diamètre de Stokes*, diamètre d'une sphère ayant même vitesse de chute et même masse volumique que l'aérosol considérée, le *diamètre aérodynamique*, identique au diamètre de Stokes mais avec une masse volumique égale à $1g.cm^{-3}$, et le *diamètre du volume équivalent*, diamètre d'une sphère de même masse et densité que l'aérosol considéré. C'est cette dernière définition que nous utilisons dans cette thèse. Les dimensions des aérosols atmosphériques s'étendent sur plusieurs ordres de grandeur. Le tableau 2.1, tiré de [10], donne un aperçu des concentrations typiques suivant la taille des aérosols :

	diamètre typique (μm)	concentration numérique ($\#.cm^{-3}$)	concentration massique ($\mu g.m^{-3}$)
molécules de gaz	0.0005	2.45×10^{19}	1.2×10^9
petits aérosols	< 0.2	$10^3 - 10^6$	< 1
moyens aérosols	$0.2 - 1.0$	$1 - 10^4$	< 250
grands aérosols	$1.0 - 100$	$< 1 - 10$	< 250
brouillard	$10 - 20$	$1 - 500$	$10^4 - 5 \times 10^5$
nuages	$10 - 200$	$< 10 - 100$	$< 10^5 - 5 \times 10^6$
goutte de pluie	2000	0.001	$10^5 - 5 \times 10^6$

TAB. 2.1: Données générales sur les aérosols

2.2 Granulométrie

La répartition en taille des aérosols est un point crucial de leur modélisation. En effet la nocivité potentielle des aérosols, i.e. leur capacité à pénétrer plus profondément dans le système respiratoire, est d'autant plus grande qu'ils sont petits ([11, 12]). De plus les processus physiques qui affectent les aérosols sont des fonctions directes ou indirectes, souvent non linéaires, de leur diamètre d_p .

La figure 2.1 montre par exemple la variation de la vitesse de dépôt des aérosols suivant leur diamètre, pour diverses conditions aérodynamiques.

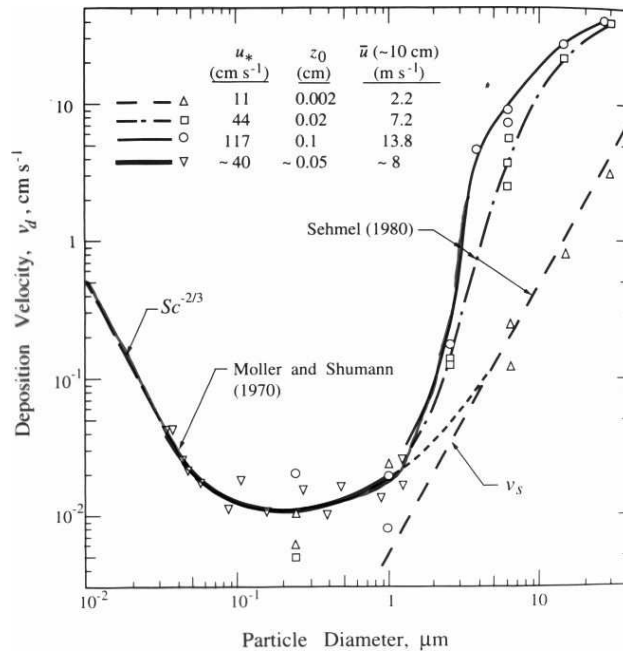


FIG. 2.1: Vitesse de dépôt (d'après [1]).

Les propriétés optiques des aérosols sont aussi des fonctions complexes de leur diamètre. Par exemple l'absorption de l'intensité lumineuse I par une population d'aérosols mono-dispersée de diamètre d_p obéit à la loi :

$$I = I_0 e^{-\tau L}, \quad \tau = \frac{\pi N d_p^2 E(d_p)}{4} \quad (2.1)$$

où L est la longueur traversée par le rayon lumineux, N le nombre d'aérosols de diamètre d_p , et E le coefficient d'absorption d'une particule. Le paramètre τ est appelé la turbidité de la population d'aérosols. Le coefficient E est lui-même une fonction non linéaire du diamètre des aérosols ([13]).

De même la diffusion de Rayleigh, valable pour les aérosols fins, a pour loi :

$$I(\theta) = I_0 \frac{\pi^4 d_p^6}{8h^2 \lambda^4} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 1} \right) (1 + \cos^2 \theta) \quad (2.2)$$

On montre également dans [13] que la diffusion de Mie, valable pour les gros aérosols, est une fonction complexe du rapport entre le diamètre des aérosols et la longueur d'onde¹ du rayon incident.

Le paramètre cinétique de la coagulation entre deux aérosols de diamètre d_{p1} et d_{p2} en régime continu est de la forme :

$$K_{12} = \frac{2k_b T}{3\mu_{air}} \left(2 + \frac{d_{p2}}{d_{p1}} + \frac{d_{p1}}{d_{p2}} \right) \quad (2.3)$$

Enfin la loi de condensation d'un aérosol pour une espèce semi-volatile X_i est de la forme :

$$I_i = 2\pi D_i d_p f(K_{ni}, \alpha_i) [c_i^g - c_i^{eq} \eta(d_p)] , \quad K_{ni} = \frac{2\lambda_i}{d_p} , \quad \eta(d_p) = e^{\frac{4\sigma v_p}{R_g T d_p}} \quad (2.4)$$

où $\eta(d_p)$ est l'effet Kelvin. Notons cependant que c_i^{eq} est une concentration d'équilibre thermodynamique indépendante des dimensions de l'aérosol. Ces deux dernières lois seront plus amplement détaillées par la suite.

Voici quelques exemples typiques de distributions d'aérosols tirées du rapport EMEP ([14]).

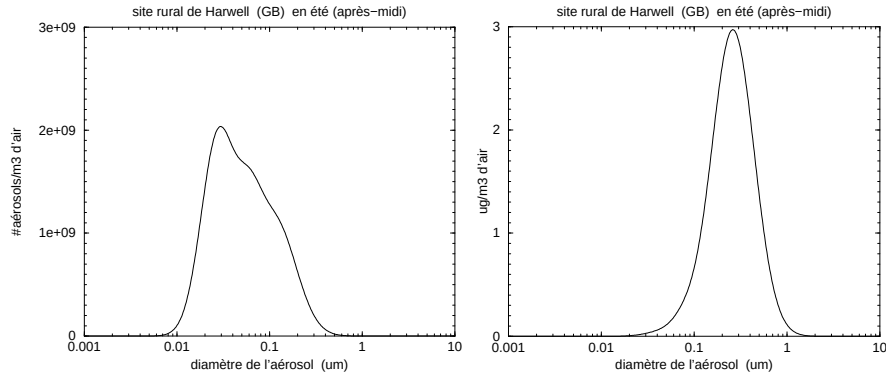


FIG. 2.2: Densité numérique (site rural). FIG. 2.3: Densité massique (site rural).

¹Le symbole λ désigne ici la longueur d'onde du rayon incident, dans la suite il prend la signification d'un libre parcours moyen

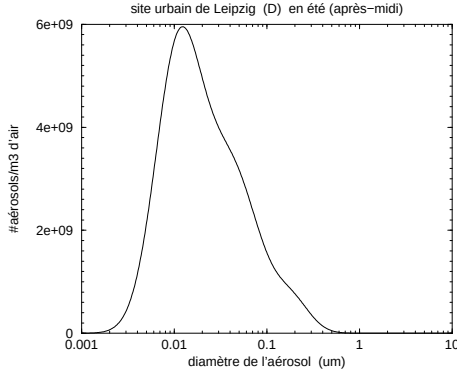


FIG. 2.4: Densité numérique (site urbain).

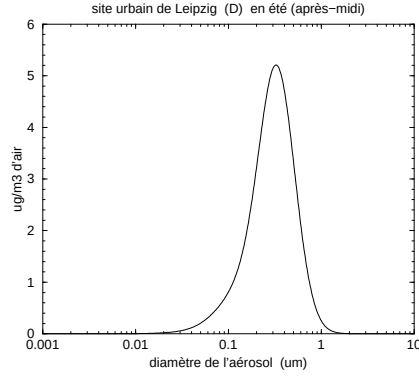


FIG. 2.5: Densité massique (site urbain).

Le nombre de particules au sein d'une population d'aérosols est essentiellement le fait des petits aérosols (autour d'une dizaine de nanomètres) tandis que la masse totale se concentre principalement sur les aérosols de quelques centaines de micromètres et plus.

2.3 Composition chimique

La composition chimique des aérosols obéit à une loi de relaxation vers un état d'équilibre. Celui-ci peut être calculé par un modèle d'équilibre thermodynamique. On parle d'équilibre thermodynamique *global*, lorsque l'ensemble de la population d'aérosols est en équilibre thermodynamique avec la phase gaz (il n'y a plus de condensation/évaporation), et *local* lorsqu'un aérosol est en équilibre thermodynamique avec son environnement immédiat (couche de gaz à sa surface).

La figure 2.6 représente schématiquement chaque cas, l'un se produisant à l'échelle microscopique d'un aérosol, l'autre à l'échelle macroscopique. L'équilibre local est quasi-instantané, et permet de déterminer la concentration gazeuse c_i^{eq} en espèce X_i de la fine couche de gaz avec laquelle l'aérosol est à l'équilibre.

L'équilibre global, quant à lui, peut prendre plusieurs heures, en admettant qu'il ne soit pas perturbé par d'autres processus (coagulation, transport, ...).

Les modèles de thermodynamique permettent donc de connaître la composition chimique de chaque taille d'aérosols à un instant donné, et constituent de ce fait un second point crucial de la modélisation des aérosols. En

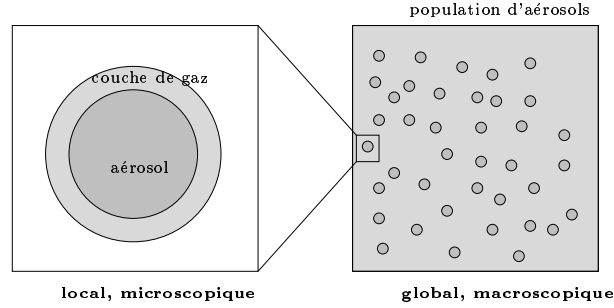
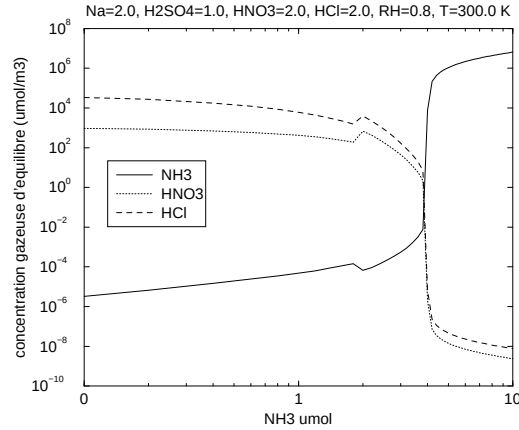


FIG. 2.6: Equilibres thermodynamiques.

effet la nocivité des aérosols, c'est avant tout la nocivité des substances qu'ils contiennent.

La concentration gazeuse d'équilibre c_i^{eq} , qui intervient dans les flux de condensation/évaporation (2.4), est une fonction explicite et fortement non-linéaire (effets de seuils) de la composition chimique de l'aérosol, comme le montre la figure 2.7. Celle-ci illustre c_i^{eq} pour l'ammoniac, l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique suivant la quantité d'ammonium dans l'aérosol, à partir d'une composition donnée en μmol .

FIG. 2.7: Concentrations gazeuses d'équilibres (d'après *ISORROPIA*).

Enfin notons que le coût calcul des équilibres thermodynamiques représentent généralement de 50% à 80% du coût calcul total d'un CTM. Aussi de nombreux travaux de modélisation ont été menés afin d'obtenir le meilleur compromis entre rapidité et précision.

2.3.1 Partie inorganique

Il existe de nombreux modèles de Thermodynamique pour la composition inorganique des aérosols : MARS ([15]), SEQUILIB ([16]), SCAPE2 ([17]), EQUISOLV ([18]), ISORROPIA ([19]), GFEMN ([20]).

Le système à résoudre est constitué des équations d'équilibre thermodynamique de chaque réaction considérée à l'intérieur de l'aérosol :

$$\sum_{i=1}^{n_e} s_i^- A_i \rightleftharpoons \sum_{i=1}^{n_e} s_i^+ A_i, \quad K(T) = \prod_{i=1}^{n_e} a_i^{s_i}, \quad s_i = s_i^+ - s_i^- \quad (2.5)$$

où s_i^- et s_i^+ sont respectivement les coefficients stoechiométriques des réactifs et des produits, K est la constante d'équilibre, fonction de la température T , et a_i l'activité du composant A_i . Celle-ci est donnée par

$$a_i = \gamma_i(\dots, c_j, \dots) c_i \quad (2.6)$$

où γ_i et c_i sont respectivement le coefficient d'activité et la concentration du composant A_i dans le mélange considéré. Lorsque le mélange est concentré, ce qui est le cas pour les aérosols, ce dernier coefficient est une fonction non linéaire de la composition du mélange, dont il faut tenir compte dans la résolution de (2.5).

Les coefficients d'activité sont en général donnés par des paramétrisations pour des mélanges binaires voire ternaires ([21, 22, 23, 24]). Le modèle ISORROPIA présente des tabulations des coefficients en fonction de la composition afin d'accélérer le calcul.

En sus de la paramétrisation, un point clé est la méthode de résolution des équations d'équilibres (2.5). La méthode "par domaine" signifie que le système d'équations initial est restreint à un sous système suivant les espèces présentes ou susceptibles d'apparaître, ce qui accélère d'autant le calcul. Une alternative est d'utiliser une méthode de minimisation de l'énergie de Gibbs du système d'équations (minimale à l'équilibre thermodynamique) ([20]). Pour la réaction (2.5) l'énergie libre vaut

$$G = \sum_{i=1}^{n_e} n_i \mu_i \quad (2.7)$$

où n_i est la concentration molaire du composant A_i et μ_i son potentiel chimique.

Cette dernière méthode présente l'avantage de pouvoir facilement rajouter une réaction, puisque la méthode de calcul est "extérieure" au système lui-même, mais s'avère coûteuse en temps calcul.

On résume dans le tableau 2.2 les principales caractéristiques de chacun des modèles d'équilibre inorganiques. Je me réfère à [25] pour une comparaison plus détaillée des différents modèles.

Dans le reste de cette thèse on utilise le modèle ISORROPIA qui présente, à notre connaissance, le meilleur compromis entre précision et temps de calcul. Le plus récent modèle EQSAM ([26]) utilise ISORROPIA avec un calcul simplifié des coefficients d'activité ([27]), mais ne traite que l'équilibre thermodynamique global. Par ailleurs ISORROPIA est capable de traiter les transitions de phase liquide/solide, via le calcul des MDRH (mutual deliquescence relative humidity), c'est-à-dire le taux d'humidité (RH) à partir duquel un solide commence à se liquéfier. La figure 2.8 représente par exemple l'hystérésis d'un aérosol de nitrate d'ammonium. En partant d'un faible RH,

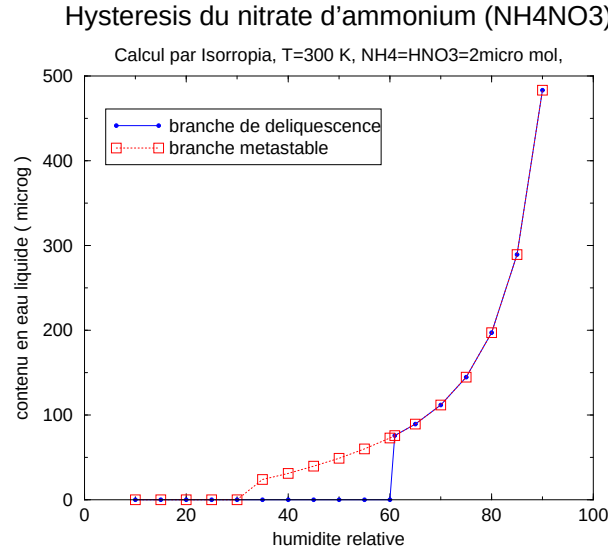


FIG. 2.8: Hystérésis du nitrate d'ammonium.

la courbe de déliquescence montre que la particule reste solide jusqu'à 60% (donc le MDRH). En revanche, en partant d'un fort RH, la particule peut rester liquide bien au-dessous du MDRH (courbe métastable), la particule se trouve alors dans un équilibre métastable, c'est-à-dire qu'à la moindre perturbation, la particule se solidifie.

2.3.2 Partie organique

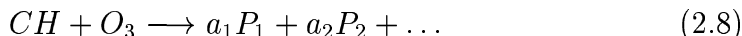
La matière organique des aérosols est moins connue que la matière inorganique, car très variée et difficile à mesurer ([28]). Celle-ci est généralement

modèle	espèces	coefficients d'activités	méthode de calcul
MARS [15]	sulfate nitrate ammonium	Bromley Pitzer	par domaine
SEQUILIB [16]	sulfate nitrate ammonium sodium chloride	Bromley Pitzer	par domaine résolu en taille
SCAPE2 [17]	sulfate nitrate ammonium sodium chloride calcium manganèse acide carbonique	Bromley Pitzer Kussik- Meissner	par domaine
EQUISOLV [18]	sulfate nitrate ammonium sodium chloride	Bromley Pitzer Clegg Brimblecombe	par itérations résolu en taille
ISORROPIA [19]	sulfate nitrate ammonium sodium chloride	Bromley Pitzer (tabulés)	par domaine calcul des MDRH
GFEMN [20]	sulfate nitrate ammonium sodium chloride	Bromley Pitzer Clegg Brimblecombe	par minimisation

TAB. 2.2: Modèles d'équilibre thermodynamique pour les inorganiques.

composée d'espèces organiques non volatiles produits dans l'atmosphère par émission (*primary organic aerosols*), de carbone élémentaire, et d'espèces organiques semi-volatiles produits par oxydation d'espèces organiques volatiles (*secondary organic aerosols*).

Un composé organique volatile CH peut en effet être oxydé dans l'atmosphère par l'ozone ou des radicaux tels que OH et NO_3 :



où a_i est le rendement molaire du produit P_i ([29]). Ces produits peuvent eux-mêmes être ré-oxydés jusqu'à ce qu'apparaissent des composés de pression de vapeur saturante suffisamment basse pour pouvoir condenser sur les aérosols.

Les produits organiques ainsi obtenus sont soit hydrophobes, et constituent alors une phase organique distincte, pouvant aussi contenir les composés organiques primaires, soit hydrophiles, et condensent dans la phase aqueuse au même titre que les espèces inorganiques.

D'autres produits organiques peuvent être ambiphiles, i.e. possédant et une partie hydrophile et une partie hydrophobe. Ces produits sont susceptibles de constituer un film hydrophobe autour de la phase aqueuse, limitant ainsi la pénétration d'autres composants ([9]).

La figure 2.9 donne une idée du nombre de réactions de la forme (2.8) et du nombre de produits P_i en fonction du nombre de carbone du composé volatile.

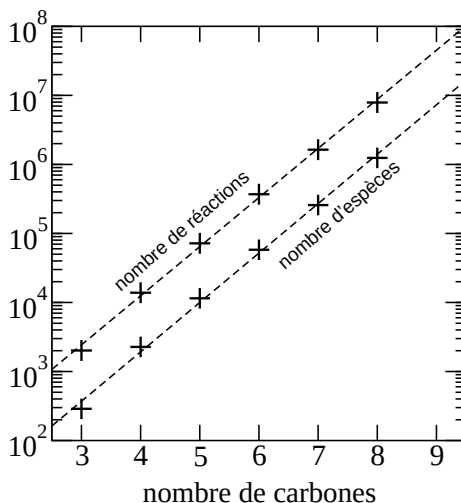


FIG. 2.9: Réactions organiques.

Le nombre d'espèces et le manque de données ([28]) contraignent à utiliser

des modèles paramétrés dans lesquels les espèces organiques sont regroupées par *classes* et la thermodynamique organique réduite à un modèle de mélange idéal ([30]). J'utilise dans ma thèse le modèle SORGAM ([31]) qui comprend huit classes : deux classes pour les produits issus de l'oxydation des aromatiques, une classe pour les produits d'alkanes, une classe pour les produits d'alkenes, deux classes pour les produits de l' α -pinène, et deux classes pour le limonène.

La condensation des espèces organiques peut se produire de différentes manières, schématisées sur la figure 2.10 :

- par *absorption*, i.e. les molécules de gaz pénètrent dans la phase organique, et participent au mélange organique.
- par *adsorption*, i.e. les molécules de gaz se fixent sur la surface de l'aérosol, l'entourant d'une fine couche, mais restent extérieures au mélange organique.
- ou par *dissolution* dans la phase aqueuse lorsque l'espèce organique est hydrophile.

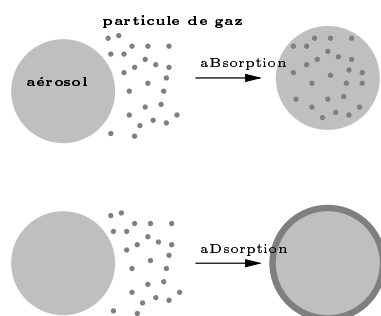


FIG. 2.10: Processus de condensation/évaporation des organiques.

Le tableau suivant, tiré de [32], résume les différentes lois qui régissent la répartition de la matière dans les deux phases pour chaque processus considéré.

Des travaux récents ([33]) ont mis en évidence l'impact des produits organiques secondaires hydrophiles sur la phase aqueuse, qui peuvent augmenter de 7% en moyenne le contenu en eau liquide (LWC) de l'aérosol par rapport à la valeur calculée par les modèles thermodynamiques inorganiques seuls.

Le modèle de Thermodynamique [34] tient compte de cette interaction : les fractions inorganiques et organiques sont couplées via le LWC, calculé par la relation de Zdanovskii-Stokes-Robinson (ZSR), et le pH de la solution aqueuse.

Aux processus de condensation du tableau 2.3 il faut ajouter les réactions

processus	fraction massique dans les aérosols	paramètres
adsorption	$\frac{K_i^{ad}S}{1+K_i^{ad}S}$	K_i^{ad} coefficient d'adsorption S surface de l'aérosol
absorption	$\frac{K_i^{ab}C_{om}}{1+K_i^{ab}C_{om}}$	K_i^{ab} coefficient d'absorption
dissolution	$\frac{H_iLWC}{1+H_iLWC}$	H_i constante de Henry LWC contenu en eau liquide

TAB. 2.3: Loi de condensation des organiques

chimiques hétérogènes liquide/gaz à la surface de l'aérosol, qui peuvent expliquer ([35, 36]) le fort grossissement des nano-particules, qui ne pourraient grossir autrement du fait du barrage de l'effet Kelvin pour les petites tailles.

Des études récentes ([37]) montrent également que les produits organiques secondaires sont susceptibles de réagir au contact de la phase aqueuse pour former des polymères, plus lourd et donc plus facilement condensables.

Ce point de recherche, extrêmement ouvert, est crucial pour la compréhension des processus de formation des SOA. Dans le cadre de cette thèse, nous sommes restés à une approche classique avec une loi de condensation des espèces organiques secondaires obtenues par oxydation. La concentration d'équilibre c_i^{eq} , qui intervient dans la loi de condensation 2.4, est calculée en appliquant un modèle de mélange idéal à la phase organique.

2.3.3 Quelques exemples

Je donne ici quelques exemples de composition des PM2.5 et PM10 tirés de la campagne de mesure EMEP ([14]).

Les figures 2.11 et 2.12 représentent respectivement la composition des PM2.5 et PM10 sur le site urbain de Zurich. De même les figures 2.13 et 2.14 représentent respectivement la composition des PM2.5 et PM10 sur le site rural de Chaumont.

Les abbréviations *min dust*, *om*, *ec*, *unacc*. signifient respectivement poussière minérale, matière organique, carbone élémentaire, matière non comptée. Cette dernière est calculée par différence entre la masse totale mesurée et la

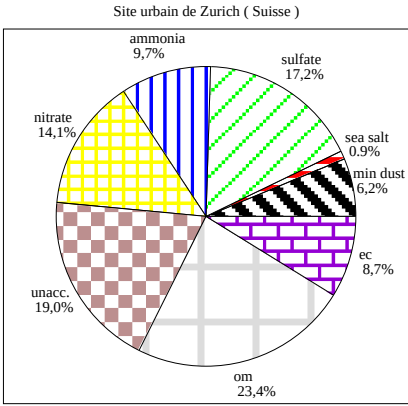


FIG. 2.11: PM2.5 (site urbain).

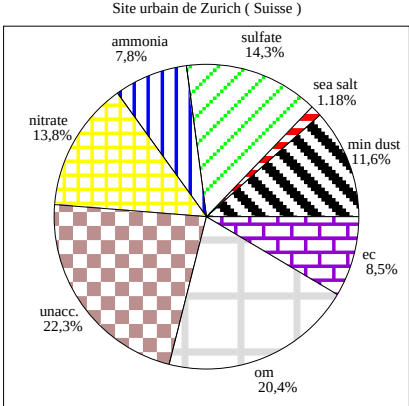


FIG. 2.12: PM10 (site urbain).

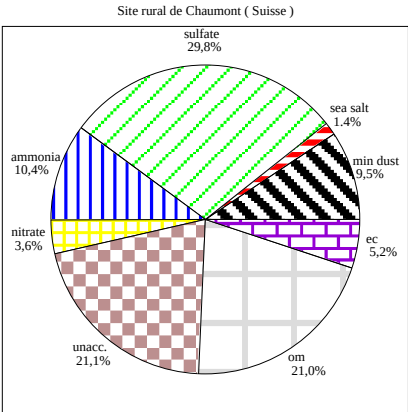


FIG. 2.13: PM2.5 (site rural).

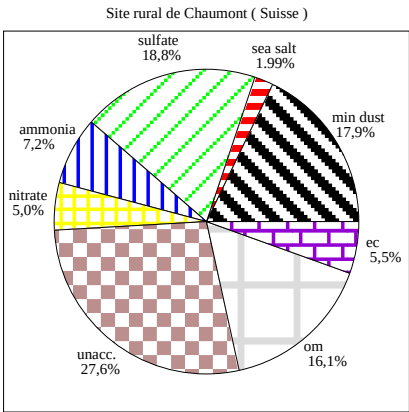


FIG. 2.14: PM10 (site rural).

somme des masses en chaque composant identifié.

La proportion (près du quart) de cette matière non identifiée illustre les difficultés de mesure de la composition chimique des aérosols, qui tiennent d'une part à la grande variété des espèces chimiques présentes dans les aérosols et d'autre part aux limites des appareils de mesure ([14]).

Les deux sites représentés étant de nature continentale, la présence de sels marins (*sea salt*) est très faible.

Pour chaque site, la composition reste relativement homogène entre PM2.5 et PM10, à l'exception de la poussière minérale qui est généralement émise dans l'atmosphère sous forme de grosses particules, de la matière organique qui se concentre essentiellement sur les petits et moyens aérosols, et du sulfate qui, par nucléation, se retrouve essentiellement dans les petits aérosols.

La différence entre sites urbains et ruraux se note ici principalement à la plus grande quantité en nitrate et ammonium du site urbain.

2.4 Aérosols versus gouttes de nuage

Les aérosols et les gouttes de nuage se distinguent essentiellement par leur contenu en eau liquide : de l'ordre de grandeur de la masse des solutés pour les aérosols, plus de mille fois supérieur pour les gouttes de nuage.

De ce fait, les propriétés chimiques des gouttes de nuage (solution aqueuse diluée), leur propriétés physiques (condensation, coagulation) et optiques sont radicalement différentes de celles des aérosols ([38]). Les aérosols et les gouttes de nuage sont néanmoins étroitement couplés.

2.4.1 Seuil d'activation

Pour un taux de sursaturation donné, certains aérosols, suivant leur composition chimique et leur diamètre, se mettent à absorber l'humidité atmosphérique jusqu'à former des gouttes de nuage ([39]).

La fraction de la population d'aérosols susceptibles de grossir ainsi est appelée *Cloud Condensation Nuclei* (CCN), toujours pour un taux de sursaturation donné.

Le seuil d'*activation* est obtenu à partir de l'équation d'équilibre du contenu en eau liquide d'un aérosol, ou formule de Köhler ([40]) :

$$\ln\left(\frac{p_w(d_p)}{p^\circ}\right) = \frac{a}{d_p} - \frac{b}{d_p^3}, \quad a = \frac{4v_w\sigma}{R_g T}, \quad b = \frac{6n_{\text{sol}}v_w}{\pi} \quad (2.9)$$

où p_w est la pression partielle en eau à la surface de l'aérosol de diamètre d_p , p° la pression partielle de l'eau à l'état standard, n_{sol} le nombre de moles de soluté, σ la tension de surface de l'aérosol, v_w le volume molaire de l'eau, R_g la constante des gaz parfaits et T la température.

Le premier terme de l'équation (2.9) est dû à l'effet Kelvin, le second au soluté. La figure 2.15 illustre l'équilibre d'un aérosol en fonction de la sursaturation et de son diamètre. Les parties décroissantes de chaque courbe cor-

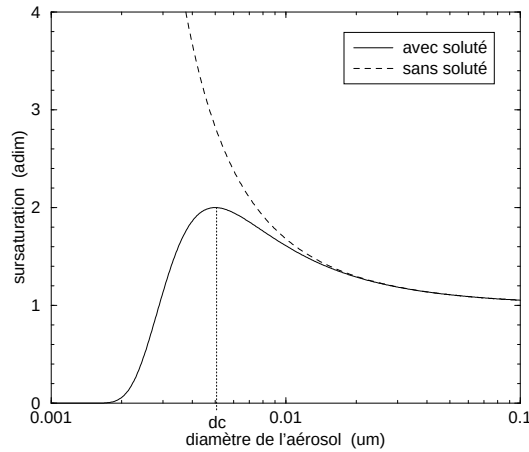


FIG. 2.15: Equilibre thermodynamique d'un aérosol avec ou sans soluté

respondent à des états d'équilibre instables, i.e. une très faible condensation ou évaporation au voisinage du point d'équilibre entraîne soit un grossissement jusqu'à l'état d'une goutte de nuage, soit une évaporation totale. Un aérosol sans soluté (goutte d'eau pure) est donc toujours instable.

Par contre la partie croissante de la courbe avec soluté correspond à des états d'équilibres stables. Le maximum de la courbe donne le diamètre critique d_c , à partir duquel l'aérosol est *activé*.

2.4.2 Modèles de nuage

La chimie des nuages joue un rôle important dans la production d'acide sulfurique à partir de l'oxydation du SO_2 émis dans l'atmosphère. Après évaporation des gouttes d'eau, l'acide sulfurique ainsi formé constitue une part non négligeable de l'acide sulfurique des aérosols atmosphériques.

La micro-physique d'une goutte de nuage est gouvernée par une équation de diffusion-réaction dont une paramétrisation habituelle est donnée par

([6]) :

$$\begin{aligned}\frac{dc_g}{dt} &= \chi_g(c_g) - Lk_{mt}(r_p) \left(c_g - \frac{c_a}{HR_gT} \right) \\ \frac{dc_a}{dt} &= \chi_a(c_a) + k_{mt}(r_p) \left(c_g - \frac{c_a}{HR_gT} \right)\end{aligned}\tag{2.10}$$

où c_a et c_g sont respectivement les concentrations aqueuses et gazeuses, χ_a et χ_g la production chimique en phase aqueuse et gazeuse, L le contenu en eau liquide dans le nuage, k_{mt} le coefficient de transfert de masse, et r_p le rayon de la goutte.

L'expression du coefficient de transfert de masse, différent de celui des aérosols, est discuté dans [41]. On note que du fait de la grande dilution, la concentration d'équilibre c_i^{eq} se réduit à la loi de Henry, de constante H , R_g étant la constante des gaz parfaits, et T la température.

Cependant ce modèle ne tient pas compte de la distribution en taille des gouttes. Or des travaux récents montrent que le pH des gouttes, qui impacte la formation de sulfate, varie suivant leur diamètre ([42]). Une bonne représentation nécessite donc de compléter les modèles d'aérosols avec un modèle de nuage résolu en taille ; ce qui, dans les modèles 3D de Chimie-Transport, est en pratique impossible, notamment en raison du coût calcul.

On a donc recours à des paramétrisations qui font l'hypothèse d'un cycle d'activation/désactivation instantanée, qui permet de prendre en compte les phénomènes en chimie aqueuse au cours d'un pas de temps du CTM, et de les "reprojeter" sur la distribution d'aérosols après évaporation supposée des gouttes de nuage. On se réfère à [43].

2.5 Dynamique d'une distribution d'aérosols

2.5.1 Vue générale

Plusieurs processus micro-physiques font évoluer la granulométrie et la composition chimique des aérosols atmosphériques. Le schéma 2.16, tiré de [44], donne une idée de l'imbrication des processus et du spectre des ordres de grandeur du diamètre d_p dont il faut tenir compte.

Les aérosols sont directement produits dans l'atmosphère soit par *émission*, soit par *nucléation*. Les aérosols fraîchement formés sont susceptibles de grossir par *condensation* ou *réactions hétérogènes* (cf. polymérisation des SOA) ou de *coaguler*, particulièrement les petits aérosols. A une taille donnée, ils peuvent trouver un équilibre avec la phase gaz ou être activés et

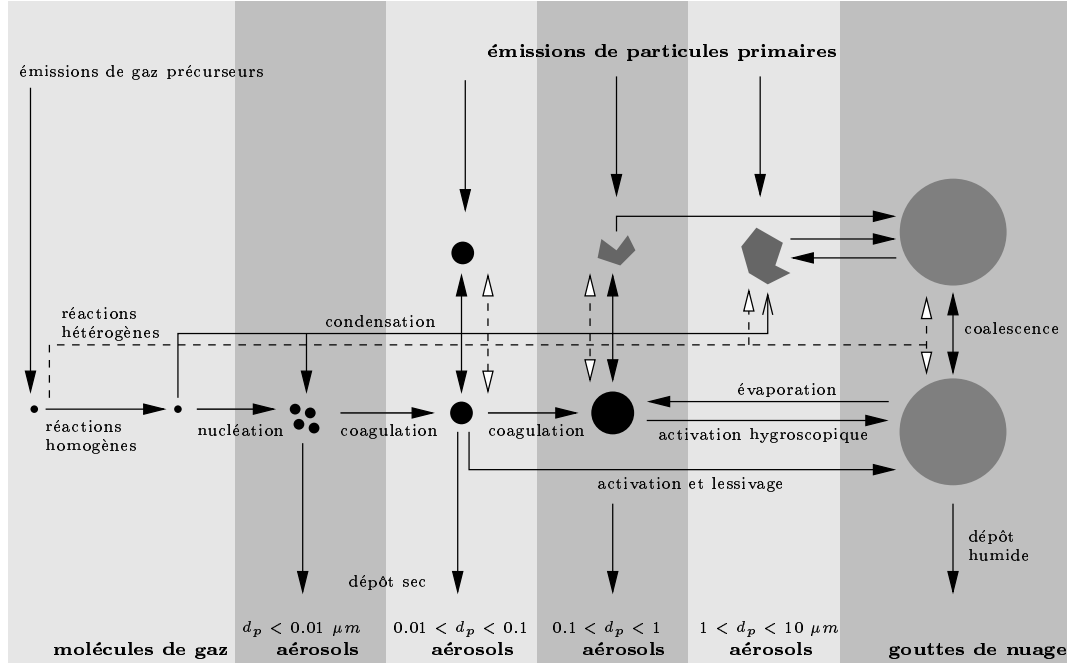


FIG. 2.16: Processus microphysiques des aérosols.

devenir des gouttes de nuage. Enfin les aérosols sont retirés de l'atmosphère soit par *dépôt sec*, soit par *dépôt humide*.

2.5.2 Représentation mathématique

La distribution numérique d'aérosols est généralement représentée par une densité de concentrations $m \mapsto n(m, \vec{x}, t)$ telle que $n(m, \vec{x}, t) dm$ représente la concentration d'aérosols de masses comprises entre m et $m + dm$ au point $\vec{x}$ de l'atmosphère et à l'instant t . La densité numérique a pour dimension

$$[n(m, \vec{x}, t)] = \frac{N_{\text{aer}}}{V_{\text{air}} M_{\text{aer}}} \quad (2.11)$$

et s'exprime en $\# \text{aérosols} / m^3 / \mu g$. On désigne par m_0 la plus petite masse d'aérosols de la distribution, celle-ci correspondant au seuil de nucléation.

La densité numérique d'aérosols vérifie l'équation d'advection-diffusion-réaction :

$$\frac{\partial n}{\partial t}(m, \vec{x}, t) = - \underbrace{\text{div}(\vec{V}(\vec{x}, t)n)}_{\text{advection par le vent}} + \underbrace{\text{div}(K(\vec{x}, t)\nabla n)}_{\text{diffusion turbulente}} + \underbrace{S(n, \vec{x}, t)}_{\text{source}} \quad (2.12)$$

où le terme source décrit les processus dynamique locaux des aérosols ([1]) :

$$\begin{aligned}
 S(n, \vec{x}, t) = & \underbrace{\mathbf{E}(m \geq 2m_0) \frac{1}{2} \int_{m_0}^{m-m_0} K(u, m-u) n(u, \vec{x}, t) n(m-u, \vec{x}, t) du}_{\text{gain de coagulation}} \\
 & - \underbrace{n(m, \vec{x}, t) \int_{m_0}^{\infty} K(m, u) n(u, \vec{x}, t) du}_{\text{perte par coagulation}} - \underbrace{\frac{\partial(I_0 n)}{\partial m}}_{\text{advection par c/e}}
 \end{aligned} \tag{2.13}$$

où $\mathbf{E}(A)$ vaut 1 si la condition A est satisfaite, 0 sinon. Le terme $K(u, v)$ est le noyau de coagulation des aérosols de masse u et v , de dimension $V_{\text{air}} T_i^{-1}$, et généralement exprimé en $m^3.s^{-1}$. Le terme $I_0(m, t)$ est la vitesse de grossissement des aérosols à l'instant t , positive si condensation et négative si évaporation, de dimension $M_{\text{aer}} T_i^{-1}$, et généralement exprimé en $\mu g.s^{-1}$.

La nucléation fournit une condition aux limites :

$$(I_0 n)(m_0, \vec{x}, t) = J_0(t) \tag{2.14}$$

où $J_0(t)$ est le taux de nucléation, i.e. le nombre de particules nucléées par volume d'air et par unité de temps, exprimé en $\# \text{aérosols}/m^3/s$.

De même la distribution massique de chaque espèce physico-chimique X_i est représentée par une densité de concentrations $m \mapsto q_i(m, \vec{x}, t)$ telle que $q_i(m, \vec{x}, t) dm$ représente la concentration de masse en X_i dans les aérosols de masses comprises entre m et $m + dm$ au point $\vec{x}$ de l'espace et à l'instant t . Elle a pour dimension

$$[q_i(m, \vec{x}, t)] = \frac{1}{V_{\text{air}}} \tag{2.15}$$

et s'exprime en $\mu g/m^3/\mu g$.

On définit la masse $m_i(m, \vec{x}, t)$ en composant X_i dans les aérosols de masse m au point $\vec{x}$ et à l'instant t par :

$$m_i(m, \vec{x}, t) \triangleq \frac{q_i(m, \vec{x}, t)}{n(m, \vec{x}, t)} \tag{2.16}$$

qui vérifie bien sûr

$$\sum_{i=1}^{n_c} m_i(m, \vec{x}, t) = m \tag{2.17}$$

où n_c désigne le nombre d'espèces physico-chimiques de l'aérosol.

Les densités massique vérifient l'équation d'advection-diffusion-réaction :

$$\frac{\partial q_i}{\partial t}(m, \vec{x}, t) = - \underbrace{\operatorname{div}(\vec{V}(\vec{x}, t)q_i)}_{\text{advection par le vent}} + \underbrace{\operatorname{div}(K(\vec{x}, t)\nabla q_i)}_{\text{diffusion turbulente}} + \underbrace{S_i(n, q_i, \vec{x}, t)}_{\text{source}} \quad (2.18)$$

où le terme source décrit de même les processus dynamiques locaux des aérosols ([45, 1]) :

$$\begin{aligned} S_i(n, q_i, \vec{x}, t) = & \underbrace{\mathbf{E}(m \geq 2m_0) \int_{m_0}^{m-m_0} K(u, m-u)q_i(u, \vec{x}, t)n(m-u, \vec{x}, t) du}_{\text{gain de coagulation}} \\ & - \underbrace{q_i(m, \vec{x}, t) \int_{m_0}^{\infty} K(m, u)n(u, \vec{x}, t) du}_{\text{perte par coagulation}} \\ & - \underbrace{\frac{\partial(I_0 q_i)}{\partial m}}_{\text{advection par c/e}} + \underbrace{I_i(m_1, \dots, m_{n_c}, t)n(m, \vec{x}, t)}_{\text{transfert gaz/aérosols}} \\ & + \underbrace{\chi_i(m_1, \dots, m_{n_c}, t)n(m, \vec{x}, t)}_{\text{chimie interne aérosol}} \end{aligned} \quad (2.19)$$

Le terme $I_i(m_1, \dots, m_{n_c}, t)$ représente le transfert de masse en espèce chimique X_i de la phase gaz vers un aérosol. Il a même dimension et unités que la vitesse de grossissement, et la somme sur les espèces du transfert de masse vérifie :

$$\sum_{i=1}^{n_c} I_i = I_0 \quad (2.20)$$

Le terme $\chi_i(m_1, \dots, m_{n_c}, t)$ est la production chimique de X_i dans l'aérosol.

La nucléation fournit la condition aux limites :

$$(I_0 q_i)(m_0, \vec{x}, t) = m_i(m_0, \vec{x}, t)J_0(t) \quad (2.21)$$

Le transfert de masse entre phase gaz et aérosols rajoute également un terme source aux équations (1.1) des concentrations gazeuses :

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_i^g}{\partial t} = & - \underbrace{\operatorname{div}(\vec{V}(\vec{x}, t)c_i^g)}_{\text{advection par le vent}} + \underbrace{\operatorname{div}(K(\vec{x}, t)\nabla c_i^g)}_{\text{diffusion turbulente}} - \underbrace{\lambda_{\text{wet}}^i c_i^g}_{\text{lessivage humide}} \\ & + \underbrace{\chi_i^g(\vec{c}, T(\vec{x}, t), RH(\vec{x}, t), I(\vec{x}, t))}_{\text{production chimique}} + \underbrace{S_i^g(n, \vec{x}, t)}_{\text{source}} \end{aligned} \quad (2.22)$$

avec

$$S_i^g(n, \vec{x}, t) = -m_i(m_0, t)J_0(t) - \int_{m_0}^{\infty} (I_i n)(m, \vec{x}, t) dm \quad (2.23)$$

2.5.3 Mélange interne versus mélange externe

Une telle représentation mathématique de la distribution d'aérosols signifie implicitement que les aérosols de même masse m ont également même composition. Cette hypothèse est appelée *mélange interne* par opposition à celle de *mélange externe* dans laquelle des aérosols de même masse peuvent avoir des compositions différentes.

Afin de prendre en compte cette dernière possibilité, il est nécessaire de redéfinir la densité numérique d'aérosols, non plus par rapport à sa masse m , mais par rapport à sa composition $(m_1, \dots, m_{n_c})$. Une distribution numérique de mélange externe s'écrirait donc :

$$\vec{m} \mapsto n(\vec{m}, \vec{x}, t), \quad \vec{m} = (m_1, \dots, m_{n_c})^T \quad (2.24)$$

où $n(\vec{m}, \vec{x}, t) dm_1 \dots dm_{n_c}$ représente la concentration numérique d'aérosols, à l'instant t et à la position $\vec{x}$, dont la masse en chaque composant X_i est m_i à dm_i près.

La figure 2.17 illustre schématiquement les aérosols avec trois composants suivant chaque description. L'hypothèse de mélange interne implique que chaque taille d'aérosols contient en même temps toutes les espèces chimiques du modèle ([46]). Par contre l'hypothèse de mélange externe permet de représenter aussi les aérosols bi-composés et mono-composés.

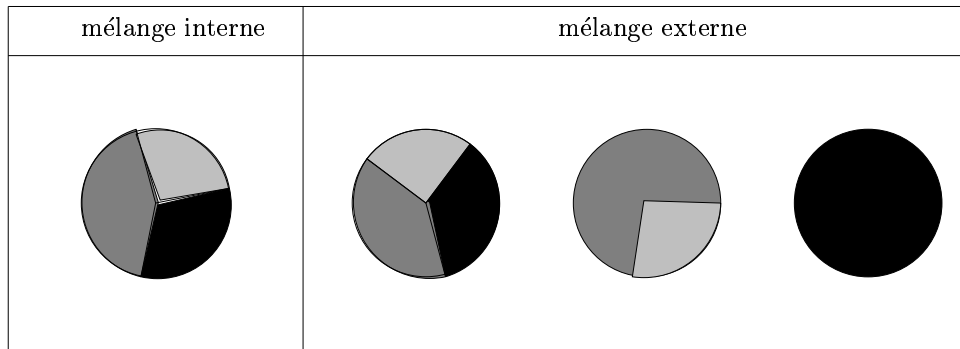


FIG. 2.17: Mélange interne et externe.

La plupart des modèles d'aérosols font l'hypothèse de mélange interne, en partie à cause du surcroît de complexité du modèle de mélange externe.

Cette hypothèse peut cependant être mise en défaut à proximité des sources d'émissions ([47, 48]) où se rencontrent aérosols directement émis et aérosols transportés. Des modèles de mélange externe ont ainsi été développés ([49, 50]), parfois qualifiés de *source-oriented* ([51]), dans le cadre de l'étude de l'effet radiatif des aérosols ([52, 53, 54]). L'effet radiatif des aérosols est principalement dû à la présence de carbone élémentaire, émis dans l'atmosphère sous forme de fines particules de suie qui se mélangent assez peu avec les autres composants.

Dans le cadre de cette thèse, nous sommes restés à une approche de mélange interne. Nous proposons par ailleurs une investigation formelle du mélange externe et de ses liens au mélange interne dans la partie 3.2.

2.6 Equations générales de la dynamique des aérosols (GDE)

L'objectif de cette thèse est d'étudier les propriétés de la GDE et de construire un modèle numérique susceptible d'être incorporé dans un modèle de dispersion, comme le modèle POLAIR3D ([55]) développé au sein du CEREAS.

La dynamique des aérosols à proprement parler est donnée par la résolution de la partie locale (ou 0D) des équations (2.12), (2.18) et (2.22). Les équations traitées au cours de cette thèse sont donc les suivantes :

- Distribution numérique d'aérosols :

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t}(m, t) = & \mathbf{E}(m \geq 2m_0) \frac{1}{2} \int_{m_0}^{m-m_0} K(u, m-u) n(u, t) n(m-u, t) du \\ & - n(m, t) \int_{m_0}^{\infty} K(m, u) n(u, t) du - \frac{\partial(I_0 n)}{\partial m} \end{aligned} \quad (2.25)$$

- Distribution massique pour chaque composant X_i , $i = 1, \dots, n_c$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial q_i}{\partial t}(m, t) = & \mathbf{E}(m \geq 2m_0) \int_{m_0}^{m-m_0} K(u, m-u) q_i(u, t) n(m-u, t) du \\ & - q_i(m, t) \int_{m_0}^{\infty} K(m, u) n(u, t) du \\ & - \frac{\partial(I_0 q_i)}{\partial m} + I_i(m_1, \dots, m_{n_c}, t) n(m, t) \\ & + \chi_i(m_1, \dots, m_{n_c}, t) n(m, t) \end{aligned} \quad (2.26)$$

- Concentration gazeuse en composant semi-volatile X_i :

$$\frac{\partial c_i^g}{\partial t} = -m_i(m_0, t)J_0(t) - \int_{m_0}^{\infty} (I_i n)(m, t) dm \quad (2.27)$$

- Conditions aux limites en m_0 :

$$(I_0 n)(m_0, t) = J_0(t) , \quad (I_0 q_i)(m_0, t) = m_i(m_0, t)J_0(t) \quad (2.28)$$

Cet ensemble d'équations forme les équations de la GDE.

Dans les modèles de dispersion, la chimie gazeuse est généralement découplée du modèle d'aérosols ([56, 57]), aussi l'équation (2.27) n'inclut-elle que le terme d'échange phase gaz et aérosols.

La conservation de la masse en composant X_i s'exprime par l'équation

$$c_i^g(t) + \int_{m_0}^{\infty} q_i(m, t) dm = \int_{m_0}^{\infty} \chi_i(m_1, \dots, m_{n_c}, t) n(m, t) dm \triangleq K_i(t) \quad (2.29)$$

La masse totale K_i en composant X_i du système n'est potentiellement modifiée que par la chimie interne de l'aérosol.

Chapitre 3

Quelques propriétés de la GDE

Résumé

Les développements de ce chapitre, largement formels, permettent de mettre en évidence les approximations et hypothèses souvent implicitement admises. On aborde en particulier le passage du modèle discret au modèle continu et le passage du modèle de mélange externe au modèle de mélange interne. On s'intéresse ensuite à chaque processus : coagulation, condensation/ évaporation, et nucléation, afin d'en dégager les principales propriétés. Dans une dernière partie on expose les quelques cas pour lesquels la GDE admet une solution analytique.

Sommaire

3.1	Du discret au continu	47
3.1.1	Modèle discret	47
3.1.2	Passage au modèle continu	49
3.1.2.1	Coagulation	50
3.1.2.2	Condensation/évaporation	52
3.1.2.3	Nucléation	53
3.2	Du mélange externe au mélange interne	54
3.2.1	Equations eulériennes du mélange externe	55
3.2.2	Conditions aux limites	56
3.2.3	Equations résultantes du mélange interne	57
3.2.3.1	Terme d'advection	59
3.2.3.2	Termes sources	59
3.2.3.3	Densité numérique interne	60
3.2.3.4	Densités massiques internes	60
3.2.3.5	Approximations	60

3.3	Propriétés de la distribution d'aérosols	61
3.3.1	Coagulation	61
3.3.1.1	Le noyau de coagulation	62
3.3.1.2	Solutions stationnaires	64
3.3.1.3	Conservation de la masse	65
3.3.1.4	Profil des concentrations	68
3.3.1.5	Aérosols multi-composés	71
3.3.1.6	Mélange uniforme	72
3.3.2	Condensation/évaporation	74
3.3.2.1	Etude par les courbes caractéristiques . .	75
3.3.2.2	Cas de la condensation	77
3.3.2.3	Cas de l'évaporation	80
3.3.2.4	Noyau fonction du temps	82
3.3.2.5	Aérosols multi-composés	83
3.3.2.6	Micro-physique de la condensation	85
3.3.2.7	Expression du noyau de condensation . .	88
3.3.3	Nucléation	90
3.3.3.1	Aspects cinétiques de la nucléation . . .	90
3.3.3.2	Nucléation dans l'atmosphère	93
3.3.3.3	Nucléation et condensation	95
3.4	Solutions analytiques de la GDE	97
3.4.1	Equations et principes de résolution	97
3.4.2	Coagulation constante et condensation linéaire . .	99
3.4.3	Coagulation et condensation linéaires	100
3.4.4	Coagulation et condensation constantes	102
3.4.5	Coagulation quadratique	103
3.4.6	Quelques simulations	106

3.1 Du discret au continu

Le spectre de taille d'aérosols est en réalité discontinu. Aussi les équations de la GDE (cf. sous-section 2.6) peuvent-elles être réécrites selon un spectre discret de taille d'aérosols.

Le passage de ce dernier modèle au modèle continu permet tout d'abord de valider l'approche continue, couramment utilisée, et d'en souligner les approximations par rapport à la réalité discrète d'une distribution d'aérosols.

On développe donc dans la suite le modèle discret, puis le passage du discret au continu pour chaque processus. Les calculs formels sont menés dans le cas d'un seul composant pour en faciliter la lecture.

3.1.1 Modèle discret

Les équations de la GDE peuvent être réécrites à partir d'une description discrète de la distribution d'aérosols, dans laquelle la densité numérique $m \mapsto n(m, t)$ est remplacée par une infinité de concentrations N^k d'aérosols de masse m^k .

$$k = 1, \dots, \infty, \quad [N^k] = \frac{N_{\text{aer}}}{V_{\text{air}}} \quad (3.1)$$

exprimé en $\# \text{aérosols} \cdot m^{-3}$.

Bien que plus représentative de la réalité discrète de la physique d'une distribution d'aérosols, les équations discrètes de la GDE se révèlent peu pratiques en raison du grand nombre d'équations, mais sont plus aptes à représenter les processus affectant les plus petits aérosols ([58]).

Un compromis consiste donc à conserver l'approche discrète en dessous d'une certaine taille d'aérosols, et d'adopter une approche continue pour le reste du spectre ([59]). Le dessin 3.1 illustre cette approche. La plus petite

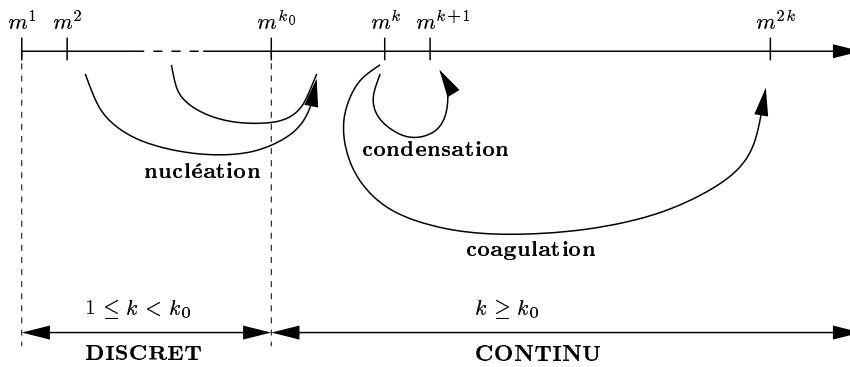


FIG. 3.1: Modèle discret-continu.

masse m^1 du modèle discret, ou monomère, représente l'incrément entre deux tailles successives m^k et m^{k+1} d'aérosols. C'est typiquement la masse d'une molécule de gaz. toutes les autres masses m^k étant des multiples de m^1 :

$$m^k = km^1 \quad (3.2)$$

Les concentrations N^k pour $k = 1, \dots, k_0 - 1$ représentent la concentration gazeuse en molécules ou en clusters de molécules.

La masse m^{k_0} est le seuil de masse à partir duquel un *cluster* (ou agrégat) de molécules devient stable pour former un aérosol. Cette masse correspond donc au seuil de nucléation, m_0 .

La coagulation entre deux aérosols de masse m^i et m^j peut être représentée comme une réaction chimique :



où le noyau de coagulation K_{ij} est l'analogue d'une vitesse de réaction, symétrique en (i, j) du fait de la symétrie de la réaction (3.3).

De même la condensation est la réaction par laquelle un aérosol "gagne" un monomère m^1 .



et inversement, l'évaporation la réaction par laquelle un aérosol perd un monomère :



où E_k et C_k sont les constantes de réactions, de dimension :

$$[C_k] = T_i^{-1}, \quad [E_k] = T_i^{-1} \quad (3.6)$$

La cohérence avec la coagulation (3.3) impose

$$C_k = K_{1k} N^1 \quad (3.7)$$

Les concentrations N^k vérifient alors

$$\begin{aligned} k \geq 2, \quad \frac{dN^k}{dt}(t) = & \frac{1}{2} \sum_{j=2}^{k-2} K_{j, k-j} N^j N^{k-j} - N^k(t) \sum_{j=2}^{\infty} K_{kj} N^j \\ & + E_{k+1} N^{k+1} - E_k N^k + C_{k-1} N^{k-1} - C_k N^k \end{aligned} \quad (3.8)$$

et la concentration en monomères :

$$\frac{dN^1}{dt}(t) = -N^1(t) \sum_{j=2}^{\infty} K_{1j} N^j - \sum_{k=1}^{\infty} C_k N^k + \sum_{k=2}^{\infty} E_k N^k \quad (3.9)$$

Le coefficient $1/2$ de l'équation (3.8) vient du fait que la somme compte deux fois chaque couple $(j, k-j)$ de coagulation, une justification plus complète de ce coefficient est disponible dans [1], notamment lorsque $j = k-j$.

3.1.2 Passage au modèle continu

D'un point de vue physique, le passage d'un ensemble de valeurs discrètes à une fonction continue n'est valide que si l'élément infinitésimal de masse dm reste grand devant la plus petite masse m^1 de la représentation discrète. La description continue est en ce sens plus grossière que la description discrète.

On définit Δm un intervalle du spectre de masse d'aérosols centré autour de m :

$$\Delta m = \left[m - \frac{xm^1}{2}, m + \frac{xm^1}{2} \right], \quad x \gg 1 \quad (3.10)$$

La valeur de la densité de concentration en m se définit alors comme la moyenne de toutes les concentrations discrètes N^k telles que m^k se trouve dans l'intervalle Δm :

$$n^x(m, t) = \frac{1}{xm^1} \left(\sum_{m^k \in \Delta m} N^k(t) \right) \quad (3.11)$$

Lorsque x tend vers 1 la densité de concentration tend vers

$$\lim_{x \rightarrow 1} n^x(m, t) = \frac{1}{m^1} N^k(t) \quad (3.12)$$

où k est l'indice correspondant à la masse m^k telle que $m^k \in \Delta m$.

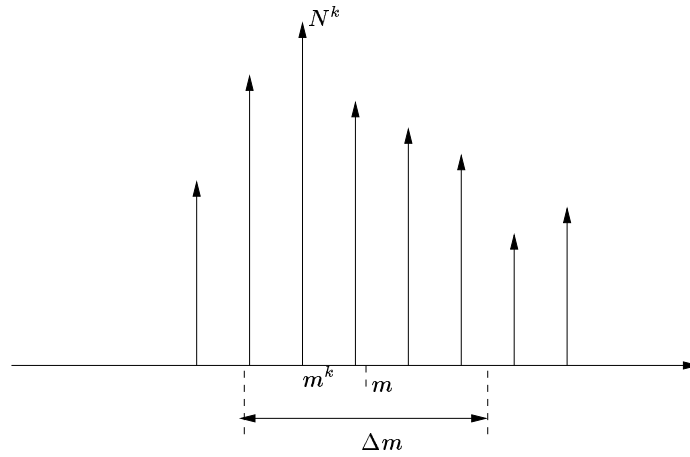


FIG. 3.2: Passage du discret au continu.

Le passage du discret au continu pour chaque processus s'effectue donc en introduisant la densité continue définie par

$$N^k(t) = m^1 n(m^k, t) \quad (3.13)$$

3.1.2.1 Coagulation

D'après les équations discrètes (3.8) de la GDE, les équations discrètes de la coagulation des aérosols sont :

$$\begin{aligned} k = k_0, \quad \frac{dN^{k_0}}{dt}(t) &= -N^{k_0} \sum_{j=k_0}^{\infty} K_{k_0 j} N^j \\ k > k_0, \quad \frac{dN^k}{dt}(t) &= \frac{1}{2} \sum_{j=k_0}^{k-k_0} K_j K_{k-j} N^j N^{k-j} - N^k(t) \sum_{j=k_0}^{\infty} K_{kj} N^j \end{aligned} \quad (3.14)$$

Par passage du discret au continu (3.13), on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t}(m^k, t) &= \frac{1}{2} m^1 \sum_{j=k_0}^{k-k_0} K(m^j, m^{k-j}) n(m^j, t) n(m^k - m^j, t) \\ &\quad - n(m^k, t) m^1 \sum_{j=1}^{\infty} K(m^k, m^j) n(m^j, t) \end{aligned} \quad (3.15)$$

On s'intéresse tout d'abord au terme de gain. Pour cela on définit la fonction $m \mapsto f_m = K(m-u, u) n(u, t) n(m-u, t)$ et on développe l'intégrale suivante :

$$F(m^k) = \int_{m_0}^{m^k - m_0} f_{m^k}(u) du = \sum_{j=k_0}^{k-k_0-1} \int_{m^j}^{m^{j+1}} f_{m^k}(u) du \quad (3.16)$$

Sur chaque intervalle $[m^j, m^{j+1}]$ on développe la fonction f_{m^k} :

$$f_{m^k}(u) = f_{m^k}(m^j) + (u - m^j) f'_{m^k}(m^j) + \frac{(u - m^j)^2}{2} f''_{m^k}(\theta^j) \quad (3.17)$$

avec $\theta^j \in]m^j, u[$. En toute rigueur le point θ^j dépend implicitement de u , ce dont il faudrait tenir compte dans l'intégration de la fonction $u \mapsto f_{m^k}(u)$. On fait ici l'approximation que θ^j varie peu lorsque u parcourt l'intervalle $[m^j, m^{j+1}]$, et peut donc être pris comme constant. Par la suite les termes d'ordre 2 seront négligés. L'intégrale $F(m^k)$ devient alors :

$$F(m^k) = m^1 \sum_{j=k_0}^{k-k_0-1} f_{m^k}(m^j) + \frac{(m^1)^2}{2} \sum_{j=k_0}^{k-k_0-1} f'_{m^k}(m^j) + \frac{(m^1)^3}{6} \sum_{j=k_0}^{k-k_0-1} f''_{m^k}(\theta^j) \quad (3.18)$$

Par ailleurs la fonction f_m est symétrique par rapport à $m/2$:

$$f_m(u) = f_m(m-u), \quad f'_m(u) = -f'_m(m-u) \quad (3.19)$$

L'intégrale $F(m^k)$ se simplifie alors en

$$F(m^k) = m^1 \sum_{j=k_0}^{k-k_0-1} f_{m^k}(m^j) - \frac{(m^1)^2}{2} f'_{m^k}(m^{k-k_0}) + \frac{(m^1)^3}{6} \sum_{j=k_0}^{k-k_0-1} f''_{m^k}(\theta^j) \quad (3.20)$$

On linéarise une nouvelle fois f_m au point $m^k - m_0$:

$$f_{m^k}(u) = f_{m^k}(m^{k-k_0}) + (u - m^{k-k_0}) f'_{m^k}(m^{k-k_0}) + \frac{(u - m^{k-k_0})^2}{2} f''_{m^k}(\alpha^k) \quad (3.21)$$

avec $\alpha^k \in [m^{k-k_0}, u]$.

Or la fonction f_{m^k} n'est définie que sur l'intervalle $[m_0, m^k - m_0]$, on fait l'hypothèse qu'elle est nulle en dehors de l'intervalle

$$\left] m_0 - \frac{m^1}{2}, m^k - m_0 + \frac{m^1}{2} \right[\quad (3.22)$$

de sorte que :

$$0 = f_{m^k}(m^{k-k_0}) + \frac{m^1}{2} f'_{m^k}(m^{k-k_0}) + \frac{(m^1)^2}{8} f''_{m^k}(\alpha^k) \quad (3.23)$$

soit

$$\frac{m^1}{2} f'_{m^k}(m^k - m_0) = -f_{m^k}(m^{k-k_0}) - \frac{(m^1)^2}{8} f''_{m^k}(\alpha^k) \quad (3.24)$$

On remplace alors la dérivée première dans l'expression (3.20) de $F(m^k)$:

$$F(m^k) = \underbrace{m^1 \sum_{j=k_0}^{k-k_0} f_{m^k}(m^j)}_{S_k} + \underbrace{(m^1)^3 \left(\frac{1}{8} f''_{m^k}(\alpha^k) + \frac{1}{6} \sum_{j=k_0}^{k-k_0-1} f''_{m^k}(\theta^j) \right)}_{R_k} \quad (3.25)$$

On en déduit que la somme S_k est une approximation à l'ordre 2 de l'intégrale $F(m^k)$:

$$F(m^k) = S_k \left[1 + \frac{R_k}{S_k} (m^1)^2 \right] \quad (3.26)$$

De même on montre que la somme

$$m^1 \sum_{j=1}^{\infty} K(m^k, m^j) n(m^j, t) \quad (3.27)$$

est une approximation à l'ordre 1 de l'intégrale :

$$\int_{m_0}^{\infty} K(m, u) n(u, t) du \quad (3.28)$$

On en déduit que l'équation continue de coagulation

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t}(m, t) = & \frac{1}{2} \int_{m_0}^{m-m_0} K(u, m-u) n(u, t) n(m-u, t) du \\ & - n(m, t) \int_{m_0}^{\infty} K(m, u) n(u, t) du \end{aligned} \quad (3.29)$$

est une approximation à l'ordre 1 en m^1 des équations discrètes (3.14).

3.1.2.2 Condensation/évaporation

D'après les équations discrètes (3.8) de la GDE, les équations discrètes de la condensation/évaporation des aérosols sont :

$$k \geq k_0, \quad \frac{dN^k}{dt}(t) = E_{k+1}N^{k+1} - E_k N^k + C_{k-1}N^{k-1} - C_k N^k \quad (3.30)$$

Par passage du discret au continu (3.13), on obtient :

$$\begin{aligned} k \geq k_0, \quad \frac{\partial n}{\partial t}(m^k, t) = & (En)(m^{k+1}, t) - (En)(m^k, t) \\ & + (Cn)(m^{k-1}, t) - (Cn)(m^k, t) \end{aligned} \quad (3.31)$$

La linéarisation des fonctions $m \mapsto (En)$ et $m \mapsto (Cn)$ donne

$$\begin{aligned} (En)(m^{k+1}) &= (En)(m^k) + m^1 \frac{\partial En}{\partial m}(m^k) + \frac{(m^1)^2}{2} \frac{\partial^2 En}{\partial m^2}(m^k) + O[(m^1)^3] \\ (Cn)(m^{k-1}) &= (Cn)(m^k) - m^1 \frac{\partial Cn}{\partial m}(m^k) + \frac{(m^1)^2}{2} \frac{\partial^2 Cn}{\partial m^2}(m^k) + O[(m^1)^3] \end{aligned}$$

L'équation (3.31) devient donc

$$k \geq k_0, \quad \frac{\partial n}{\partial t}(m^k, t) = -\frac{\partial(I_0 n)}{\partial m}(m^k, t) + \frac{\partial^2(I_1 n)}{\partial m^2}(m^k, t) + O[(m^1)^3] \quad (3.32)$$

avec

$$I_0(m, t) \triangleq m^1(C - E)(m, t), \quad I_1(m, t) \triangleq \frac{(m^1)^2}{2}(E + C)(m, t) \quad (3.33)$$

On reconnaît la vitesse de grossissement des aérosols I_0 , positive si condensation ($C > E$), négative si évaporation ($C < E$). Le coefficient I_1 , toujours positif, joue le rôle d'un coefficient de diffusion pour la distribution d'aérosols, de dimension

$$[I_1] = (M_{\text{aer}})^2 T_i^{-1} \quad (3.34)$$

et d'unité le $\mu g^2.s^{-1}$. Le rapport entre le coefficient de diffusion de la distribution d'aérosols et la vitesse de grossissement donne :

$$\frac{I_1}{I_0} = \frac{C + E}{C - E} \frac{m^1}{2} \quad (3.35)$$

Lorsque l'on se trouve dans un cas de condensation ($C \gg E$), ou un cas d'évaporation ($E \gg C$) alors I_1 est d'ordre inférieur à I_0 :

$$\frac{C + E}{C - E} \sim 1 \implies \frac{I_1}{I_0} \sim o(m^1) \quad (3.36)$$

Par contre lorsque condensation et évaporation s'équilibrent ($C \sim E$) le terme de diffusion peut devenir prépondérant.

Cependant dans le cas des aérosols atmosphériques ce terme de diffusion est un artefact du passage du discret au continu et est en pratique toujours négligé devant le terme d'advection ([60]).

On en déduit que l'équation continue

$$m \geq m_0, \quad \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(I_0 n)}{\partial m} = 0 \quad (3.37)$$

est une approximation à l'ordre 1 en m^1 de l'équation discrète (3.30).

3.1.2.3 Nucléation

Dans le modèle discret la nucléation est le fait de toutes les interactions entre molécules de gaz qui conduisent à la formation d'un aérosol. Il s'agit de la coagulation des agrégats et de la condensation des agrégats moléculaires de taille $k_0 - 1$. Le modèle discret de nucléation s'écrit donc d'après (3.8) :

$$\frac{dN^{k_0}}{dt}(t) = C_{k_0-1}N^{k_0-1} - E_{k_0}N^{k_0} + \frac{1}{2} \sum_{j=2}^{k_0-2} K_{j \ k_0-j} N^j N^{k_0-j} \triangleq J_{k_0}(t) \quad (3.38)$$

et pour $k = k_0 + 1, \dots, 2(k_0 - 1)$:

$$\frac{dN^k}{dt}(t) = \frac{1}{2} \sum_{j=2}^{k-2} K_{j \ k-j} N^j N^{k-j} \triangleq J_k(t) \quad (3.39)$$

La somme de tous les flux de nucléation donne le noyau de nucléation $J_0(t)$:

$$\sum_{k=k_0}^{2(k_0-1)} J_k(t) = J_0(t) \quad (3.40)$$

On définit une densité discrète de probabilité (p^k) par :

$$k = k_0, \dots, 2(k_0 - 1), \quad p^k(t) = \frac{J_k(t)}{J_0(t)} \quad (3.41)$$

Les équations (3.38) et (3.39) peuvent alors être réécrites en

$$\frac{dN^k}{dt} = p^k J_0(t) \quad (3.42)$$

Les espèces gazeuses existent quasi-uniquement sous forme de molécules indépendantes ou d'agrégats d'au plus deux ou trois molécules ([61]), si bien que la contribution des agrégats à la nucléation, représentée par le terme somme de coagulation des équations (3.38) et (3.39), est négligeable devant le flux de condensation en k_0 . La densité p^k est par conséquent très proche d'une masse de Dirac en k_0 .

$$\frac{dN^k}{dt} = \delta(k, k_0) J_0(t) \quad (3.43)$$

où δ est le symbole de Kronecker¹, sans dimension.

D'après la relation (3.13) le passage du discret au continu de l'équation (3.42) s'écrit :

$$m^1 \frac{\partial n}{\partial t}(m^k, t) = \delta(k, k_0) J_0(t) \quad (3.44)$$

soit

$$\frac{\partial n}{\partial t}(m^k, t) = \underbrace{\frac{1}{m^1} \delta(k, k_0)}_{\delta(m^k, m_0)} J_0(t) \quad (3.45)$$

où $\delta(m^k, m_0)$ est une fonction de Dirac, valant $1/m^1$ sur $]m_0 - m^1/2, m_0 + m^1/2[$, 0 sinon. L'équation (3.45) est une approximation de

$$\frac{\partial n}{\partial t}(m, t) = \delta(m, m_0) J_0(t) \quad (3.46)$$

Le symbole de Dirac a pour dimension $[\delta(m, m_0)] = (M_{\text{aer}})^{-1}$, exprimé en μg^{-1} .

3.2 Du mélange externe au mélange interne

Dans ce qui suit est développé le modèle de mélange externe pour le processus de condensation/évaporation, qui est le plus significatif en terme de composition chimique.

¹qui vaut 1 si $k = k_0$, 0 sinon.

Le modèle de mélange externe permet une description plus réaliste des distributions d'aérosols atmosphériques mais se révèle trop complexe à traiter numériquement. Aussi montre-t-on comment se ramener au modèle de mélange interne.

3.2.1 Equations eulériennes du mélange externe

La description eulérienne de mélange externe signifie que la densité numérique d'aérosols, comme définie en partie 2.5.3, ne dépend plus uniquement de la masse totale m de l'aérosol, mais de sa composition $(m_1, \dots, m_{n_c})$:

$$\vec{m} \mapsto n(\vec{m}, t), \quad \vec{m} = (m_1, \dots, m_{n_c})^T \quad (3.47)$$

telle que $n(\vec{m}, t) dv$ représente la concentration numérique d'aérosols dont la composition est $(m_1, \dots, m_{n_c})$ à $dm_1 \dots dm_{n_c} \triangleq dv$ près.

Les masses m_i en chaque espèce X_i sont à présent des variables eulériennes indépendantes, alors qu'elles étaient liées par la masse totale m dans le cadre du mélange interne.

La densité massique en composant X_i s'écrit simplement

$$\vec{m} \mapsto q_i(\vec{m}, t) = m_i n(\vec{m}, t) \quad (3.48)$$

La densité numérique d'aérosols vérifie l'équation de condensation/ évaporation :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \text{div}(\vec{A}n) = 0, \quad \vec{A} = (A_1, \dots, A_{n_c})^T, \quad A_j = I_j + \chi_j \quad (3.49)$$

où le symbole div représente l'opérateur de divergence $\sum_{j=1}^{n_c} \frac{\partial}{\partial m_j}$.

On note que, contrairement à l'équation de la densité numérique en mélange interne, la chimie de l'aérosol intervient dans le terme de divergence, car elle modifie le nombre d'aérosols d'une composition donnée au même titre que la condensation/évaporation.

En multipliant l'équation (3.49) par m_i on obtient l'équation de la densité massique en composant X_i :

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} + \text{div}(\vec{A}q_i) = A_i n \quad (3.50)$$

où l'on utilise la relation

$$\text{div}(\vec{A}q_i) = \text{div}(\vec{A}m_i n) = A_i n + m_i \text{div}(\vec{A}n) \quad (3.51)$$

3.2.2 Conditions aux limites

Contrairement à la masse totale m qui ne pouvait être inférieure au seuil de nucléation m_0 , les masses m_i en composant X_i peuvent s'annuler, mais doivent vérifier collectivement :

$$\sum_{i=1}^{n_c} m_i \geq m_0 \quad (3.52)$$

L'analogie de la condition aux limites en m_0 donnée par la nucléation pour le mélange externe s'exprime donc sur l'ensemble de toutes les compositions dont la masse totale est égale au seuil de nucléation m_0 :

$$\int_{S_{m_0}} \vec{A} n \vec{\sigma} ds = J_0(t) \quad (3.53)$$

où S_m est l'hyper-plan de l'ensemble des compositions (figure 3.3) :

$$S_m = \left((m_1, \dots, m_{n_c}) , \sum_{j=1}^{n_c} m_j = m , m_i \geq 0 \right) \quad (3.54)$$

et $\vec{\sigma}$ la normale sortante unitaire à cet hyper-plan :

$$\vec{\sigma} = (1, \dots, 1)^T \quad (3.55)$$

L'intégrale de (3.53) se réduit donc à

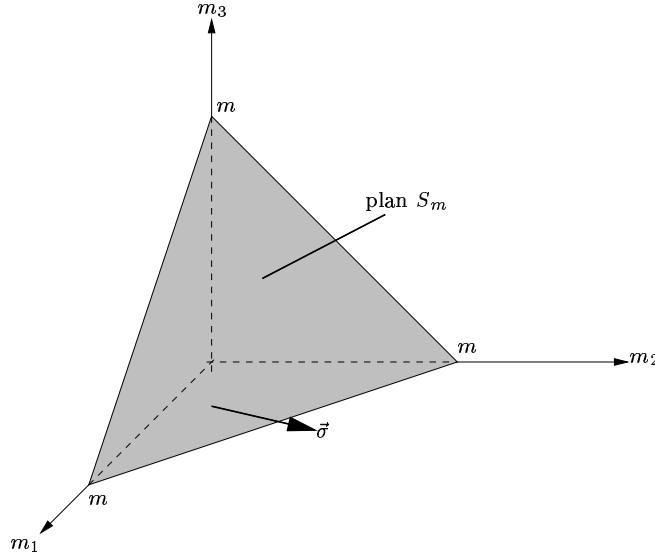
$$\int_{S_{m_0}} A_0 n ds \quad (3.56)$$

avec

$$A_0 = \sum_{i=1}^{n_c} A_i = \sum_{i=1}^{n_c} I_i + \sum_{i=1}^{n_c} \chi_i = I_0 + \chi_0 \quad (3.57)$$

La conservation de la masse totale par la chimie interne de l'aérosol implique $\chi_0 = 0$. La condition aux limites (3.53) revient finalement à

$$\int_{S_{m_0}} (I_0 n)(\vec{m}, t) ds = J_0(t) \quad (3.58)$$

FIG. 3.3: Plan S_m pour trois espèces.

3.2.3 Equations résultantes du mélange interne

On note respectivement $\tilde{n}$ et $\tilde{q}_i$ les densités numériques et massiques de mélange interne. Celles-ci apparaissent comme la somme des densités de mélange externe sur l'ensemble des compositions de même masse totale. La définition mathématique qui convient est donc une intégrale sur l'hyper-plan S_m :

$$\tilde{n}(m, t) \triangleq \int_{S_m} n(\vec{m}, t) ds, \quad \tilde{q}_i(m, t) \triangleq \int_{S_m} q_i(\vec{m}, t) ds \quad (3.59)$$

Nous allons établir les équations vérifiées par les densités de mélange interne (3.59), à partir des équations (3.49) et (3.50).

On définit $N(t)$ la concentration d'aérosols dont la masse totale est comprise entre m^1 et m^2 :

$$N(t) \triangleq \int_{m^1}^{m^2} \tilde{n}(m, t) dm \quad (3.60)$$

Par dérivation on obtient

$$\frac{dN}{dt} = \int_{m^1}^{m^2} \frac{\partial \tilde{n}}{\partial t}(m, t) dm = \int_{m^1}^{m^2} \left(\int_{S_m} \frac{\partial n}{\partial t}(\vec{m}, t) ds \right) dm \quad (3.61)$$

soit en utilisant l'équation (3.49) :

$$\frac{dN}{dt} = - \int_{m^1}^{m^2} \left(\int_{S_m} \operatorname{div}(\vec{A}n)(\vec{m}, t) ds \right) dm = - \int_{D_{12}} \operatorname{div}(\vec{A}n) dv \quad (3.62)$$

où D_{12} est l'ensemble de toutes les compositions dont la masse totale se situe entre m^1 et m^2 . On représente ce domaine dans le cas de $n_c = 2$ et $n_c = 3$ respectivement sur les figures 3.4 et 3.5, le raisonnement étant valable pour n_c quelconque.

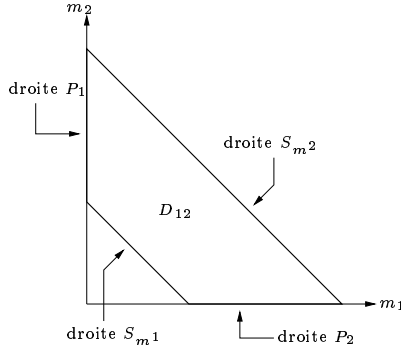


FIG. 3.4: Deux espèces.

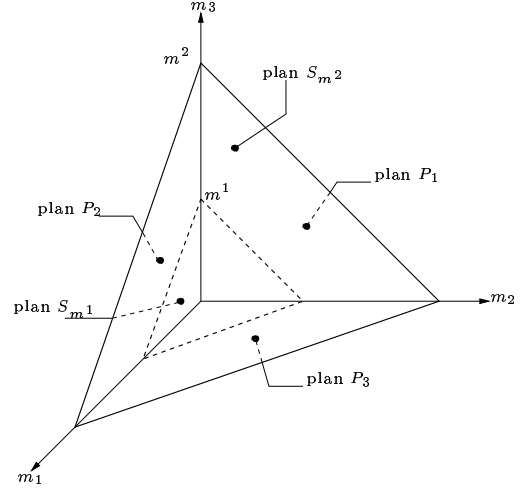


FIG. 3.5: Trois espèces.

Pour la figure 3.5 le domaine D_{12} est un volume fermé par les plans S_{m^1} , S_{m^2} et P_i d'équation $m_i = 0$.

On applique le théorème de la divergence à la dernière égalité de (3.62) :

$$\frac{dN}{dt} = - \left(\int_{S_{m^2}} \vec{A} n \vec{\sigma} ds + \int_{S_{m^1}} \vec{A} n \vec{\sigma} ds + \sum_{i=1}^{n_c} \int_{P_i} \vec{A} n \vec{\sigma} ds \right) \quad (3.63)$$

La normale sortante du plan P_i est constante de valeur $(0, \dots, -1, \dots, 0)^T$, où le -1 se trouve à la $i^{\text{ème}}$ position. L'égalité (3.63) se réduit à

$$\frac{dN}{dt} = - \int_{S_{m^2}} A_0 n ds + \int_{S_{m^1}} A_0 n ds + \sum_{i=1}^{n_c} \int_{P_i} A_i n ds \quad (3.64)$$

Les intégrales peuvent être réécrites de la façon suivante :

$$\frac{dN}{dt} = - \int_{m^1}^{m^2} \frac{\partial}{\partial m} \left(\int_{S_m} A_0 n ds \right) dm + \int_{m^1}^{m^2} \left(\sum_{i=1}^{n_c} \int_{P_i(m)} A_i n ds \right) dm \quad (3.65)$$

avec $P_i(m)$ défini comme l'intersection des plans P_i et S_m .

En rapprochant les égalités (3.61) et (3.65) on obtient

$$\int_{m^1}^{m^2} \left[\frac{\partial \tilde{n}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial m} \left(\int_{S_m} A_0 n ds \right) - \left(\sum_{i=1}^{n_c} \int_{P_i(m)} A_i n ds \right) \right] dm = 0 \quad (3.66)$$

Comme cette dernière égalité est vrai pour tout m^1 et m^2 , on obtient localement l'équation vérifiée par la densité numérique de mélange interne :

$$\frac{\partial \tilde{n}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial m} \left(\int_{S_m} A_0 n ds \right) = \left(\sum_{i=1}^{n_c} \int_{P_i(m)} A_i n ds \right) \quad (3.67)$$

3.2.3.1 Terme d'advection

Le terme d'advection de l'équation (3.67) fait apparaître A_0 . Or celui-ci revient à I_0 d'après (3.57). On retrouve le fait que la chimie interne de l'aérosol n'adecte pas la densité numérique de mélange interne.

Néanmoins l'équation (3.67) fait encore apparaître la densité numérique de mélange externe. On définit assez logiquement une valeur moyenne de la vitesse de grossissement des aérosols de masse m selon :

$$\tilde{I}_0(m, t) \triangleq \frac{1}{\tilde{n}} \int_{S_m} (I_0 n)(\vec{m}, t) ds \quad (3.68)$$

3.2.3.2 Termes sources

L'équation (3.67) apporte un terme source pour chaque espèce X_i :

$$\int_{P_i(m)} A_i n ds \quad (3.69)$$

qui s'interprète comme le flux d'aérosols de masse m dont la masse en X_i est nulle. Ce flux est toujours positif, en effet si l'aérosol ne contient pas de X_i alors il ne peut évaporer, $I_i \geq 0$, et il ne peut être consommé par la chimie interne, $\chi_i \geq 0$, donc $A_i \geq 0$.

Deux cas limites peuvent se présenter.

- soit la distribution d'aérosols est bien mélangée, i.e. tous les composants chimiques sont présents dans chaque aérosol, alors la densité externe de l'intégrale (3.69) est nulle, et l'intégrale aussi.
- soit la distribution d'aérosols n'est pas du tout mélangée. Par exemple dans le cas de deux composants chimiques, la distribution d'aérosols est composée ou uniquement de X_1 ou uniquement de X_2 , alors les intégrales (3.69) ne peuvent être négligées dans l'équation (3.67).

3.2.3.3 Densité numérique interne

On fait l'hypothèse que la distribution d'aérosols est bien mélangée, de sorte que l'on néglige les termes sources (3.69). L'équation vérifiée par la densité numérique de mélange interne revient donc à

$$\frac{\partial \tilde{n}}{\partial t} + \frac{\partial(\tilde{I}_0 \tilde{n})}{\partial m} = 0 \quad (3.70)$$

La condition aux limites (3.58) se réduit à

$$(\tilde{I}_0 \tilde{n})(m_0, t) = J_0(t) \quad (3.71)$$

3.2.3.4 Densités massiques internes

De la même manière on développe l'équation vérifiée par la densité massique du composant X_i en mélange interne :

$$\frac{\partial \tilde{q}_i}{\partial t} + \frac{\partial(\tilde{I}_0 \tilde{q}_i)}{\partial m} = [(\tilde{I}_i + \tilde{\chi}_i) \tilde{n}](m, t) \quad (3.72)$$

avec

$$\tilde{I}_i(m, t) \triangleq \frac{1}{\tilde{n}} \int_{S_m} (I_i n)(\vec{m}, t) ds, \quad \tilde{\chi}_i(m, t) \triangleq \frac{1}{\tilde{n}} \int_{S_m} (\chi_i n)(\vec{m}, t) ds \quad (3.73)$$

Les transferts de masse moyens vérifient toujours

$$\tilde{I}_0 = \sum_{i=1}^{n_c} \tilde{I}_i \quad (3.74)$$

3.2.3.5 Approximations

Le modèle de mélange externe, bien que plus représentatif, se révèle trop coûteux pour être mis en oeuvre dans les modèles de dispersion 3D.

Les calculs précédents montrent que, s'il est possible de développer de manière rigoureuse un modèle de mélange interne, l'erreur introduite par cette hypothèse tient d'une part à la négligence des termes sources (3.69) et d'autre part au fait que les coefficients $\tilde{A}_i$ doivent être approchés à partir d'une composition moyenne :

$$\tilde{A}_i(m, t) \simeq A_i(\tilde{m}_1, \dots, \tilde{m}_{n_c}), \quad \tilde{m}_i \triangleq \frac{\tilde{q}_i}{\tilde{n}} \quad (3.75)$$

On peut mesurer la validité de l'hypothèse de mélange interne par l'écart entre les densités $\tilde{n}$ et n . On note $E(n)$ la valeur moyenne de la densité n sur

l'ensemble S_m des aérosols de masse totale m , et $V(n)$ son écart quadratique moyen sur ce même ensemble :

$$E(n) = \frac{\tilde{n}(m, t)}{A_m}, \quad V(n) = \left[\int_{S_m} \left(n(\vec{m}, t) - E(n) \right)^2 ds \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.76)$$

où A_m est l'aire de l'hyperplan S_m (3.54). Plus l'écart est grand devant la moyenne, moins valide est l'hypothèse.

3.3 Propriétés de la distribution d'aérosols

Dans cette partie je souhaite mettre en évidence les propriétés et les effets sur la distribution d'aérosols de chaque processus.

3.3.1 Coagulation

La coagulation a tout d'abord été étudiée par Smoluchowski ([62]) dans le domaine de la chimie des polymères. Elle a aussi fait l'objet d'études théoriques ([63, 64]).

Je reprends dans cette partie les propriétés importantes de la coagulation dans le cadre des aérosols atmosphériques. On rappelle :

$$\begin{aligned} k = k_0, \quad \frac{dN^{k_0}}{dt}(t) &= -N^{k_0} \sum_{j=k_0}^{\infty} K_{k_0 j} N^j \\ k > k_0, \quad \frac{dN^k}{dt}(t) &= \frac{1}{2} \sum_{j=k_0}^{k-k_0} K_j N^{k-j} N^j - N^k(t) \sum_{j=k_0}^{\infty} K_{kj} N^j \end{aligned} \quad (3.77)$$

Le facteur $1/2$ du terme devant le terme du gain provient du fait que la somme compte deux fois chaque couple $(j, k-j)$ pour j différent de $k-j$. On montre dans [1] que ce même facteur est également nécessaire pour $j = k-j$.

A la distribution de concentration discrète (N^k) on associe le moment M_l d'ordre l :

$$l \geq 0, \quad M_l = \sum_{j=k_0}^{\infty} (m^j)^l N^j \quad (3.78)$$

Les moments d'ordres 0 et 1 correspondent respectivement à la concentration totale d'aérosols, i.e. toute taille confondue, et à la masse totale d'aérosols.

3.3.1.1 Le noyau de coagulation

L'expression du noyau de coagulation dépend du processus micro-physique qui amène deux aérosols à s'agglomérer ("choc mou").

On distingue :

- le mouvement brownien ([1]) :
- en régime continu $d_{p_1}, d_{p_2} \gg \lambda_{air}$:

$$K_{12}^{Brc} = 2\pi(D_1 + D_2)(d_{p_1} + d_{p_2}) \quad (3.79)$$

où D_1 et D_2 sont respectivement les coefficients de diffusion dans l'air des aérosols de diamètres d_{p_1} and d_{p_2} :

$$D_i = \frac{k_b T}{3\pi\mu_{air}d_{p_i}} \quad (3.80)$$

avec k_b la constante de Boltzmann, T la température et μ_{air} la viscosité dynamique de l'air.

- en régime moléculaire libre, i.e. $d_{p_1}, d_{p_2} \ll \lambda_{air}$:

$$K_{12}^{Bml} = \frac{\pi}{4}(d_{p_1} + d_{p_2})^2(\bar{c}_1^2 + \bar{c}_2^2)^{\frac{1}{2}}, \quad \bar{c}_i = \left(\frac{8k_b T}{\pi m_i}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.81)$$

où m_i et $\bar{c}_i$ sont respectivement la masse et la vitesse quadratique moyenne des aérosols.

- en régime de transition, $d_{p_1}, d_{p_2} \sim \lambda_{air}$: le noyau de coagulation est celui du régime continu corrigé par un facteur β ([65]) :

$$\beta = \frac{d_{p_1} + d_{p_2}}{d_{p_1} + d_{p_2} + 2(g_1^2 + g_2^2)^{\frac{1}{2}}} + \frac{8(D_1 + D_2)}{(\bar{c}_1^2 + \bar{c}_2^2)^{\frac{1}{2}}(d_{p_1} + d_{p_2})} \quad (3.82)$$

avec

$$g_i = \frac{1}{3d_{p_i}l_i} \left[(d_{p_i} + l_i)^3 - (d_{p_i}^2 + l_i^2)^{\frac{3}{2}} \right] - d_{p_i}, \quad l_i = \frac{8D_i}{\pi\bar{c}_i} \quad (3.83)$$

Le coefficient de diffusion des aérosols dans l'air doit aussi être corrigé :

$$D'_i = D_i \frac{5 + 4K_{n_i} + 6K_{n_i}^2 + 18K_{n_i}^3}{5 - K_{n_i} + (8 + \pi)K_{n_i}^2}, \quad K_{n_i} = \frac{2\lambda_{air}}{d_{p_i}} \quad (3.84)$$

- l'écoulement laminaire : on note Γ le gradient de vitesse d'un écoulement laminaire, $\Gamma = \frac{du}{dy}$, le noyau de coagulation laminaire entre deux aérosols de volumes v_1 et v_2 vaut :

$$K_{12}^L = \frac{\Gamma}{\pi} [(v_1)^{\frac{1}{3}} + (v_2)^{\frac{1}{3}}]^3 \quad (3.85)$$

- *l'écoulement turbulent* : on note ν la viscosité cinématique du fluide et ε_k le taux de dissipation de l'énergie cinétique par unité de masse, le noyau de coagulation turbulente entre deux aérosols de volumes v_1 et v_2 vaut :

$$K_{12}^T = \left(\frac{\pi\varepsilon_k}{120\nu}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{6}{\pi} [(v_1)^{\frac{1}{3}} + (v_2)^{\frac{1}{3}}]^3 \quad (3.86)$$

- *le dépôt gravitationnel* : on note ρ_p la masse volumique des aérosols, g la gravité, et μ la viscosité dynamique de l'air, le noyau de coagulation gravitationnelle entre deux aérosols de volumes v_1 et v_2 vaut :

$$K_{12}^G = \left(\frac{1}{36\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{\rho_p g}{\mu} [(v_1)^{\frac{2}{3}} - (v_2)^{\frac{2}{3}}] (v_2)^{\frac{2}{3}}, \quad v_1 \geq v_2 \quad (3.87)$$

Le noyau de coagulation présente par ailleurs les propriétés générales :

- de *symétrie* : $K_{12} = K_{21}$,
- de *dilatation* : il existe un coefficient α , dit de dilatation, tel que

$$\lambda > 0, \quad K(\lambda v_1, \lambda v_2) = \lambda^\alpha K(v_1, v_2) \quad (3.88)$$

On vérifie que la coefficient α vaut

- 0 pour le mouvement brownien en régime continu,
- 1/6 pour le mouvement brownien en régime moléculaire libre,
- 1 pour l'écoulement laminaire,
- 1 pour l'écoulement turbulent,
- 4/3 pour le dépôt gravitationnel.

Cette dernière propriété montre que la coagulation brownienne est quasiment indépendante d'un changement d'échelle, i.e. la coagulation brownienne entre deux petits aérosols est la même que pour deux gros aérosols, alors que la coagulation turbulente en dépend linéairement.

- de *limitation* : il existe une constante C dépendante de v_1 telle que

$$K(v_1, v_2) \leq C(v_1)v_2 \quad (3.89)$$

Le noyau de coagulation $K(v_1, v_2)$, pour v_1 fixé, peut s'interpréter comme le nombre moyens de "sites" de l'aérosol de volume v_2 permettant la coagulation. Ce nombre de sites ne peut être supérieur à son propre volume ([64]). Cette limitation implique par ailleurs $\alpha \leq 2$.

Cette dernière propriété assure par ailleurs que la somme infinie de terme général $K_{kj}N^j$ des équations (3.77) converge bien, puisque d'après (3.89) :

$$\sum_{j=1}^{\infty} K_{kj}N^j(t) \leq \sum_{j=1}^{\infty} C(m^k)m^jN^j(t) \leq C(m^k)M_1(t) < \infty \quad (3.90)$$

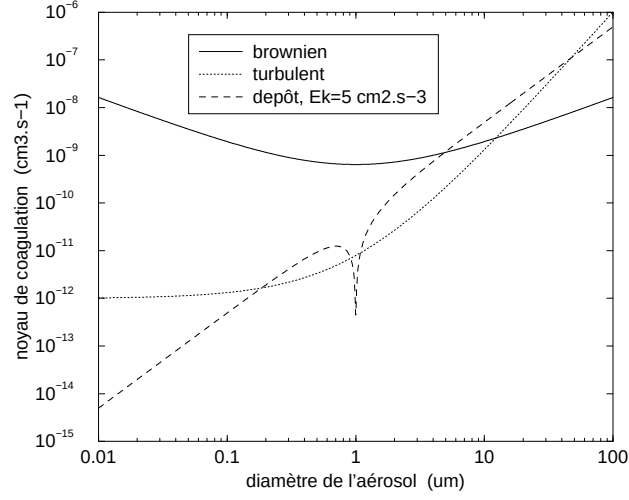


FIG. 3.6: Les différents noyaux de coagulation

La figure 3.6 montre les différents noyaux de coagulation pour un aérosol de $1\mu\text{m}$ de diamètre, fonction du diamètre de l'autre aérosol.

D'après cette figure le mouvement brownien est le principal responsable de la coagulation des aérosols de taille submicroniques à quelques micromètres. Par contre le mouvement turbulent et le dépôt gravitationnel deviennent prépondérant pour les aérosols de plusieurs micromètres. Dans la pratique, la coagulation des gros aérosols est négligeable devant celle des petits, du fait de leur faible nombre. Aussi nous ne considérons dans cette thèse que le noyau brownien.

3.3.1.2 Solutions stationnaires

Les solutions stationnaires aux équations (3.77), s'il en existe, vérifient :

$$\begin{aligned}
 k = k_0, \quad 0 &= -N^{k_0} \sum_{j=k_0}^{\infty} K_{k_0 j} N^j \\
 k > k_0, \quad 0 &= \frac{1}{2} \sum_{j=k_0}^{k-k_0} K_{j \ k-j} N^j N^{k-j} - N^k(t) \sum_{j=k_0}^{\infty} K_{k j} N^j
 \end{aligned} \tag{3.91}$$

La première équation implique que la concentration N^{k_0} est nulle. Et plus généralement si les $(k - k_0)$ premières concentrations sont nulles alors la

seconde équation se réduit à :

$$0 = N^k(t) \sum_{j=k_0}^{\infty} K_{kj} N^j \quad (3.92)$$

ce qui impose de même que la $k^{\text{ème}}$ concentration soit nulle.

On en déduit par récurrence que la seule solution stationnaire est la solution nulle. Autrement dit la coagulation est un phénomène totalement hors équilibre.

3.3.1.3 Conservation de la masse

Il est clair que le processus de coagulation conserve la masse totale des aérosols, puisqu'il ne s'agit pas d'un processus d'échange entre phases. Les équations de coagulation (3.77) reflètent-elles bien cette propriété ?

Commençons par montrer que ce n'est pas vrai pour un noyau de coagulation quadratique de la forme $K_{ij} = K_0 m^i m^j$. Dans ce cas l'équation du moment M_0 des équations (3.77) se réduit à

$$\frac{dM_0}{dt} = -K_0 \frac{(M_1)^2}{2} \quad (3.93)$$

Si la masse se conservait, alors le moment M_1 serait une constante, de telle sorte que l'intégration de (3.93) donnerait :

$$M_0(t) = M_0(0) - K_0 \frac{(M_1)^2}{2} t \quad (3.94)$$

Par conséquent le nombre total d'aérosols s'annulerait à l'instant

$$t = \frac{2M_0(0)}{K_0(M_1)^2} \quad (3.95)$$

ce qui signifierait que toutes les concentrations N^k soient nulles à cet instant, et donc que la masse totale M_1 soit également nulle, contredisant l'hypothèse de départ.

Plus généralement essayons de développer l'équation vérifiée par la masse totale M_1 pour un noyau de forme quelconque.

Pour cela nous supposons de manière artificielle que les concentrations N^j sont nulles à partir d'un indice $L > k_0$ donné. Dans la suite nous ferons tendre L vers l'infini, ce qui "annulera" cette hypothèse restrictive.

Sous cette hypothèse la masse totale M_1^L vérifie :

$$\begin{aligned}
\frac{dM_1^L}{dt} &= \sum_{k=k_0}^L m^k \frac{dN^k}{dt} \\
&= \sum_{k=k_0}^L m^k \left(\frac{1}{2} \sum_{j=k_0}^{k-k_0} K_{j \ k-j} N^j N^{k-j} - N^k(t) \sum_{j=k_0}^L K_{kj} N^j \right) \\
&= \frac{1}{2} \sum_{k=k_0}^L \sum_{j=k_0}^{k-k_0} (m^j + m^{k-j}) K_{j \ k-j} N^j N^{k-j} - \sum_{k=k_0}^L \sum_{j=k_0}^L m^k K_{kj} N^k N^j \\
&= \sum_{k=k_0}^L \sum_{j=k_0}^{k-k_0} m^j K_{j \ k-j} N^j N^{k-j} - \sum_{k=k_0}^L \sum_{j=k_0}^L m^k K_{kj} N^k N^j \\
&= \underbrace{\sum_{k=k_0}^L \sum_{j=k_0}^{k-k_0} \beta_{j \ k-j}}_{G(L)} - \underbrace{\sum_{k=k_0}^L \sum_{j=k_0}^L \beta_{kj}}_{P(L)}, \quad \beta_{ij} = m^i K_{ij} N^i N^j
\end{aligned} \tag{3.96}$$

où l'on a utilisé le fait que $m^k = m^j + m^{k-j}$, et que les deux sommes résultantes sont identiques, du fait de la symétrie du noyau, annulant ainsi le facteur 1/2.

On remarque que les doubles sommes G et P de (3.96) sont en fait deux manières différentes de sommer les termes β_{ij} du plan (i, j) , $i \geq k_0$, $j \geq k_0$, comme l'illustre la figure 3.7 sur laquelle G somme les termes par diagonale, et P par colonne.

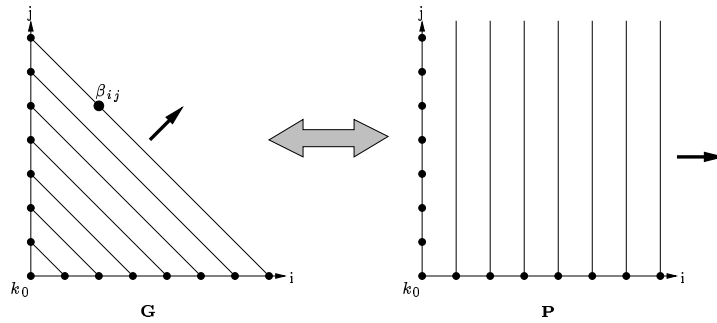


FIG. 3.7: Equivalence des doubles sommes.

Pour un L donné, les doubles sommes $G(L)$ et $P(L)$ ne sont pas égales, $P(L)$ est en fait deux fois $G(L)$ d'après la figure 3.7. Mais du fait qu'elles

font la somme des mêmes termes sur le même plan, leurs limites lorsque L tend vers l'infini, lorsqu'elles existent, doivent être égales. Sous réserve de leur existences le passage à la limite de (3.96) donnerait :

$$\frac{dM_1}{dt} = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{dM_1^L}{dt} = \lim_{L \rightarrow \infty} G(L) - \lim_{L \rightarrow \infty} P(L) = 0 \quad (3.97)$$

Donc, d'un point de vue mathématique la coagulation conserve la masse si et seulement si la double somme suivante converge

$$\sum_{i=k_0}^L \sum_{j=k_0}^L m^i K_{ij} N^i N^j \quad (3.98)$$

La démonstration de la convergence de cette double somme nécessite des développements techniques ([63]) qui ne seraient pas pertinents ici. Précisons cependant qu'elle fait intervenir la propriété de dilatation (3.88), avec comme résultat que la coagulation conserve la masse si le coefficient de dilatation reste inférieur ou égal à l'unité.

Dans le cas particulier d'un noyau quadratique α vaut 2. De plus dans ce cas la limite de la double somme (3.98), si elle existe, revient au produit des moments d'ordre 1 et 2. Or le moment d'ordre 2 a pour équation d'après (3.77) :

$$\frac{dM_2}{dt} = K_0(M_2)^2 \implies M_2(t) = \frac{M_2(0)}{1 - M_2(0)K_0 t} \quad (3.99)$$

qui diverge à partir de l'instant :

$$t = \frac{1}{M_2(0)K_0} \quad (3.100)$$

La perte de masse qui apparaît à cet instant correspond à l'apparition d'un aérosol de taille "infinie", c'est-à-dire qui ne peut être représenté par une concentration N^k , $k < \infty$. Ce phénomène, connu sous le nom de gélification, permet de modéliser la formation de gel dans les solutions de colloïdes, par exemple la précipitation de la caséine du lait lorsqu'on rajoute du citron, la solidification de l'albumine de l'oeuf lorsqu'on chauffe ce dernier, la "coagulation" du sang...

Dans le cas des aérosols atmosphériques, seul le mécanisme de dépôt gravitationnel peut éventuellement faire apparaître ce phénomène, ce qui pourrait expliquer les gouttes de pluie.

3.3.1.4 Profil des concentrations

Dans la suite on étudie l'effet de la coagulation sur le profil des concentrations d'aérosols, à partir d'une solution analytique.

Les équations (3.77), ayant pour conditions initiales une distribution d'aérosols mono-dispersée :

$$N^k(0) = \begin{cases} N_0 & , \quad k = k_0 \\ 0 & , \quad k > k_0 \end{cases} \quad (3.101)$$

et avec un noyau de coagulation constant $\forall i, j$, $K_{ij} = K_0$, admettent pour solution exacte :

$$N^k(t) = \begin{cases} N_0 \frac{(\frac{t}{\tau_c})^{(j-1)k_0}}{(1+\frac{t}{\tau_c})^{(j+1)k_0}} & , \quad k = k_0 j \\ 0 & , \quad k \neq k_0 j \end{cases} \quad (3.102)$$

où τ_c apparaît comme un temps caractéristique de coagulation :

$$\tau_c = \frac{2}{K_0 N_0} \quad (3.103)$$

On évalue ce temps caractéristique lorsque le noyau de coagulation est égal à la constante brownienne (3.79) :

$$K_0 = \frac{8k_b T}{3\mu_{\text{air}}} \simeq 6.4 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \quad (3.104)$$

où k_b est la constante de Boltzmann, $k_b = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, T la température atmosphérique, prise égale à 300 K , et μ_{air} la viscosité dynamique de l'air, de valeur commune $\mu_{\text{air}} = 1.725 \cdot 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Pour une population d'aérosols de concentration $N_0 = 10^{12} \text{ \#}/\text{m}^3$, le temps caractéristique de la coagulation vaut alors :

$$\tau_c \simeq 3122 \text{ s} \quad (3.105)$$

La figure 3.8 illustre l'évolution en temps des concentrations N^k pour des multiples de k_0 . Chaque courbe ($k_0 j$), passe par un maximum en

$$k = k_0 j, \quad t_k = \frac{k-1}{2} \tau_c, \quad N_{\text{max}}^k = \frac{N_0}{4} \frac{1}{(1+k)^2} \left(\frac{k-1}{k+1} \right)^{k-1} \quad (3.106)$$

Ce maximum décroît avec la taille suivant :

$$k = k_0 j \gg 1, \quad N_{\text{max}}^k \sim \frac{N_0}{4e^2 k^2} \quad (3.107)$$

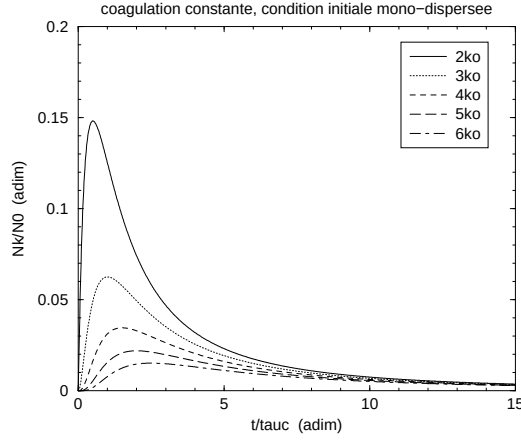


FIG. 3.8: Evolution des aérosols par coagulation

Pour un temps inférieur au temps caractéristique le profil de concentrations N^k est de la forme :

$$t \ll \tau_c \implies N^k(t) \sim N_0 \left(\frac{t}{\tau_c} \right)^{(j-1)k_0} \quad (3.108)$$

Ce profil en temps court peut d'ailleurs être généralisé à des noyaux quelconques, Van Dongen montre dans [63] que :

$$N^k(t) \sim B k^{-\alpha} R^{-k} t^{k-1} \quad (3.109)$$

où α est le coefficient de dilatation du noyau, B et R sont des constantes déterminées par :

$$\log R = - \lim_{k \rightarrow \infty} (k^{-1} \log N^k), \quad B = 2 \int_0^1 \frac{K(x, 1-x)}{[x(1-x)]^\alpha} dx \quad (3.110)$$

Pour un temps fini, le profil des concentrations N^k peut être mis sous une forme exponentielle :

$$N^k(t) = N_0 \frac{\frac{t}{\tau_c}}{1 + \frac{t}{\tau_c}} e^{-k \ln(1 + \frac{\tau_c}{t})} \quad (3.111)$$

On montre de manière générale ([63]) que la queue de distribution est toujours de forme exponentielle :

$$k \gg 1, \quad N^k(t) \sim B k^{-\alpha} e^{kz(t)} \quad (3.112)$$

où B reste défini par (3.110), et $t \mapsto z(t)$ est une fonction vérifiant $z(t) < 0$ et $\dot{z}(t) > 0$, dont la forme dépend du noyau de coagulation et des conditions initiales.

Pour un temps supérieur au temps caractéristique les concentrations N^k s'uniformisent :

$$t \gg \tau_c \implies N^k(t) \sim N_0 \frac{1}{(t/\tau_c)^2} \quad (3.113)$$

La figure 3.9 illustre la variation dN^k/dt des aérosols de tailles k suivant le multiple de k_0 . La coagulation affecte surtout les petits aérosols ([66]) et a tendance à diffuser la distribution vers les grandes tailles.

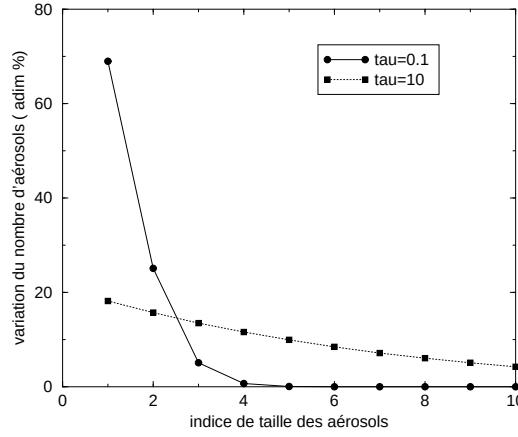


FIG. 3.9: Variation du nombre d'aérosols suivant la taille.

La solution exacte (3.102) implique qu'à tout temps strictement positif, les concentrations N^k pour des multiples de k_0 sont immédiatement non nulles :

$$\forall j \geq 1, \forall t > 0, N^{k_0 j}(t) > 0 \quad (3.114)$$

Or le nombre total initial d'aérosols est N_0 , ce qui signifie que la coagulation ne peut produire physiquement des aérosols de taille supérieure à $k_0 N_0$. Ce qui contredit le résultat (3.114).

Devant cette contradiction, on peut être tenté de chercher la taille k à partir de laquelle le maximum de concentration $N_{\max}^k$ reste strictement inférieur à un aérosol par volume d'air, ce qui revient à dire que les aérosols de taille k et plus ne se forment pas.

$$k \gg 1, N_{\max}^k < 1 \implies k > \underbrace{\frac{\sqrt{N_0}}{2e}}_{k_{\max}} \quad (3.115)$$

Le seuil $k_{\max}$ ainsi calculé corrobore le fait que la coagulation ne puisse former des aérosols de taille supérieure à $k_0 N_0$ puisque $k_{\max} < k_0 N_0$.

Cette remarque suggère que le système d'équations déterministes (3.77) représente un modèle "moyen" de la réalité physique de la coagulation, de nature stochastique. En ce sens les concentrations N^k sont à interpréter comme des moyennes temporelles.

3.3.1.5 Aérosols multi-composés

L'équation de coagulation pour une distribution d'aérosols mono-composée revient à l'équation (3.29) établie à partir du passage du discret au continu.

Il est possible d'établir directement les équations de coagulation pour une distribution d'aérosols à partir d'un raisonnement physique ([67]).

Le gain en masse de X_i des aérosols de masse m dû à la coagulation des aérosols de masse m et $m - u$ est :

$$[m_i(u, t) + m_i(m - u, t)]K(u, m - u)n(u, t)n(m - u, t) \quad (3.116)$$

En intégrant cette formule sur $[m_0, m - m_0]$ on obtient :

$$\frac{1}{2} \int_{m_0}^{m-m_0} [m_i(u, t) + m_i(m - u, t)]K(u, m - u)n(u, t)n(m - u, t) du \quad (3.117)$$

où le coefficient 1/2 vient du fait que l'intégrale compte deux fois chaque coagulation. En développant la somme on obtient deux intégrales identiques qui réduisent le gain en X_i à

$$\int_{m_0}^{m-m_0} K(u, m - u)q_i(u, t)n(m - u, t) du \quad (3.118)$$

De même la perte en masse de X_i des aérosols de masse m par coagulation des aérosols de masse m et u est :

$$m_i(m, t)K(m, u)n(m, t)n(u, t) \quad (3.119)$$

Par intégration sur tout le spectre de masse d'aérosols, on arrive à la perte totale en X_i :

$$\int_{m_0}^{\infty} K(m, u)q_i(m, t)n(u, t) du \quad (3.120)$$

L'équation de coagulation pour la densité de masse q_i en composant X_i s'écrit donc :

$$\begin{aligned} \frac{\partial q_i}{\partial t}(m, t) = & \int_{m_0}^{m-m_0} K(u, m - u)q_i(u, t)n(m - u, t) du \\ & - q_i(m, t) \int_{m_0}^{\infty} K(m, u)n(u, t) du \end{aligned} \quad (3.121)$$

On note que les équations de coagulation sont quadratiques pour la distribution numérique (3.29), et linéaire pour la distribution massique (3.121).

3.3.1.6 Mélange uniforme

On parle de *mélange uniforme* lorsque la composition chimique des aérosols est la même pour toutes les tailles. Cela revient mathématiquement à dire qu'il existe un coefficient α_i pour chaque espèce X_i tel que :

$$\forall m \geq m_0, \quad m_i(m, t) = \alpha_i m, \quad \sum_{i=1}^{n_c} \alpha_i = 1 \quad (3.122)$$

Comment les masses partielles $m_i(m, t)$ en espèce X_i évoluent-elles à partir d'une composition uniforme ? D'après les équations (3.29) et (3.121) il est possible d'établir une équation sur la masse $m_i(m, t)$:

$$\frac{\partial m_i}{\partial t}(m, t) = \frac{1}{2} \int_{m_0}^{m-m_0} K(u, m-u) \Delta m_i(u, m, t) n(u, t) n(m-u, t) du \quad (3.123)$$

avec

$$\Delta m_i(u, m, t) = m_i(u, t) + m_i(m-u, t) - m_i(m, t) \quad (3.124)$$

qui peut être vu comme un "gradient" de mélange de l'espèce X_i sur le spectre de taille d'aérosols. Ce gradient s'annule pour une composition uniforme (3.122) :

$$\forall m \geq m_0, \quad \forall u \in [m_0, m], \quad m_i(u, m, t) = \alpha_i u + \alpha_i(m-u) - \alpha_i m = 0 \quad (3.125)$$

l'équation (3.123) se réduit alors à :

$$\forall m \geq m_0, \quad \forall t > 0, \quad \frac{\partial m_i}{\partial t}(m, t) = 0 \quad (3.126)$$

Ce résultat montre que contrairement aux distributions numériques et massiques, qui n'admettent pas de solutions stationnaires (cf. sous-section 3.3.1.2), la composition chimique en admet une, la composition uniforme.

Nous montrons dans la suite que la seule solution stationnaire possible est la composition uniforme, c'est-à-dire que l'on démontre la proposition suivante, à un instant t donné :

$$\forall m \geq m_0, \quad \frac{\partial m_i}{\partial t}(m, t) = 0 \implies \forall m \geq m_0, \quad m_i(m, t) = \alpha_i m \quad (3.127)$$

Le principe de la démonstration étant plus lisible à partir du modèle discrète, on donne la version discrète de l'équation (3.123) :

$$\frac{dm_i^k}{dt}(t) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{k-1} K_{j, k-j} \Delta m_i(j, k, t) N^j(t) N^{k-j}(t) \quad (3.128)$$

dans laquelle on ne prend en compte que les indices multiples de k_0 . L'indice k_0 devient 1, $2k_0$ devient 2, et ainsi de suite. . . Le gradient discret revient à

$$\Delta m_i(j, k, t) = m_i^j + m_i^{k-j} - m_i^k \quad (3.129)$$

Procédons par récurrence. La propriété (3.127) pour $k = 2$ aboutit à

$$K_{1,1} \Delta m_i(1, 1, t) N^1(t) N^1(t) = 0 \quad (3.130)$$

En supposant que la concentration N^1 est non nulle, le terme nul de (3.130) ne peut être que le gradient, soit :

$$m_i^2 = 2m_i^1 \quad (3.131)$$

de même pour $k = 3$ la propriété (3.127) devient

$$K_{1,2} \Delta m_i(1, 2, t) N^1(t) N^2(t) + K_{2,1} \Delta m_i(2, 1, t) N^2(t) N^1(t) = 0 \quad (3.132)$$

Par ailleurs le gradient vérifie

$$\Delta m_i(j, k, t) = \Delta m_i(k - j, k, t) \quad (3.133)$$

impliquant que les deux termes de (3.132) sont nuls, ce qui revient comme précédemment à

$$\Delta m_i(1, 2, t) = 0 \iff m_i^1 + m_i^2 = m_i^3 \quad (3.134)$$

pourvu que la concentration N^2 soit non nulle. Or d'après (3.131) ce résultat donne :

$$m_i^3 = 3m_i^1 \quad (3.135)$$

On démontre ainsi par récurrence qu' à l'instant t donné

$$\forall k \geq 1, \quad m_i^k(t) = k m_i^1(t) \quad (3.136)$$

pourvu que les concentrations N^k soient toutes non nulles.

L'équivalent continu du résultat (3.136) est :

$$\forall m \geq m_0, \quad m_i(m, t) = \frac{m}{m_0} m_i(m_0, t) \quad (3.137)$$

pourvu que la densité continue $m \mapsto n(m, t)$ ne s'annule pas. On y reconnaît un coefficient α_i :

$$\forall m \geq m_0, \quad m_i(m, t) = \alpha_i m, \quad \alpha_i = \frac{m_i(m_0, t)}{m_0} \quad (3.138)$$

qui signifie que la masse en X_i est parfaitement distribuée sur la population d'aérosols.

Cette propriété des équations (3.123) met en évidence l'effet de mélange de la coagulation, c'est-à-dire son inclinaison à répartir la masse en chaque espèce X_i de manière uniforme sur le spectre de taille d'aérosols.

3.3.2 Condensation/évaporation

L'équation de condensation/évaporation (3.37) est une équation d'advection sur le spectre d'aérosols, que l'on peut également établir à partir d'un bilan du nombre d'aérosols.

Soit m_1 et m_2 deux masses d'aérosols telles que $m_1 < m_2$. On définit le nombre d'aérosols, noté $N(t)$, dont la masse m se trouve entre m_1 et m_2 à l'instant t par :

$$N(t) = \int_{m_1}^{m_2} n(m, t) dm \quad (3.139)$$

On effectue ensuite un bilan de masse entre les instants t_1 et t_2 . La variation de $N(t)$ entre ces deux instants est égale à la différence du flux d'aérosols φ en m_1 et m_2 entre les même instants (figure 3.10).

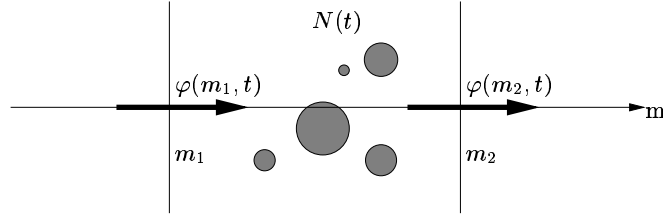


FIG. 3.10: Bilan physique du nombre d'aérosols.

Soit :

$$N(t_2) - N(t_1) = \int_{t_1}^{t_2} \varphi(m_1, t) dt - \int_{t_1}^{t_2} \varphi(m_2, t) dt \quad (3.140)$$

qui revient à

$$\int_{m_1}^{m_2} \int_{t_1}^{t_2} \frac{\partial n}{\partial t} dm dt = - \int_{t_1}^{t_2} \int_{m_1}^{m_2} \frac{\partial \varphi}{\partial m} dt dm \quad (3.141)$$

puis

$$\int_{m_1}^{m_2} \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial \varphi}{\partial m} \right) dm dt = 0 \quad (3.142)$$

comme cette dernière formule doit être vraie quelque soit m_1 , m_2 et t_1 , t_2 , on en déduit l'équation de bilan du nombre pour la distribution d'aérosols :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial \varphi}{\partial m} = 0 \quad (3.143)$$

Avec l'expression suivante du flux, composée d'un terme d'advection et d'un terme de diffusion :

$$\varphi = I_0 n - \frac{\partial(I_1 n)}{\partial m} \quad (3.144)$$

on obtient :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(I_0 n)}{\partial m} = \frac{\partial^2(I_1 n)}{\partial m^2} \quad (3.145)$$

Le noyau de condensation/évaporation I_0 , ou vitesse de grossissement des aérosols, est de forme générale ([60]) :

$$I_0(m, t) = \sigma(t) m^\alpha, \quad 0 \leq \alpha \leq 1 \quad (3.146)$$

où σ et α dépendent de la nature du processus physique responsable de la condensation/évaporation (c/e) :

- *diffusion continue* : α vaut 1/3. Auquel cas le coefficient σ prend la dimension d'un coefficient de diffusion.
- *mouvement moléculaire libre* : α vaut 2/3, i.e. le noyau est proportionnel à la surface de l'aérosol.
- *réactions chimiques* : α vaut 1.

D'une manière générale, le coefficient α correspond au nombre de sites de l'aérosol permettant la condensation/évaporation ([60]). Dans le cas du mouvement moléculaire le nombre de sites est proportionnel à la surface de l'aérosol, d'où le 2/3. Néanmoins on comprend que le nombre de sites ne puisse être supérieur au volume lui-même de l'aérosol, ce qui explique que α soit limité par l'unité.

Pour le processus de transfert de masse que nous traiterons, le coefficient σ mesure l'écart entre les concentrations gazeuses d'équilibre de l'aérosol et celles du milieu gazeux (pour chaque espèce chimique).

Le terme de diffusion étant négligeable par rapport au terme d'advection (cf. sous-section 3.1.2.2), il n'en sera pas tenu compte dans la suite.

3.3.2.1 Etude par les courbes caractéristiques

La nature hyperbolique de l'équation de condensation/évaporation permet l'étude par la méthode des courbes caractéristiques.

Celles-ci sont les courbes $\bar{m}(t)$ du plan (m, t) définies par

$$\frac{d\bar{m}}{dt} = I_0(\bar{m}(t), t) \quad (3.147)$$

Dans la suite j'utilise l'expression générale de la vitesse de grossissement (3.146) avec α égal à 1/3, dans laquelle on suppose dans un premier temps

σ indépendant du temps. L'équation (3.147) revient à

$$\frac{d\bar{m}}{dt} = \sigma \bar{m}^{\frac{1}{3}} \quad (3.148)$$

d'où une expression analytique des courbes caractéristiques :

$$t = \frac{3}{2\sigma} (\bar{m}^{\frac{2}{3}} - \bar{m}(0)^{\frac{2}{3}}) \quad (3.149)$$

Les figures 3.11 et 3.12 illustrent respectivement les courbes caractéristiques dans le cas de la condensation ($\sigma > 0$) et de l'évaporation ($\sigma < 0$).

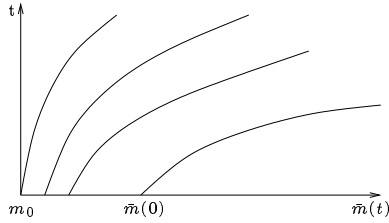


FIG. 3.11: Courbes caractéristiques de condensation

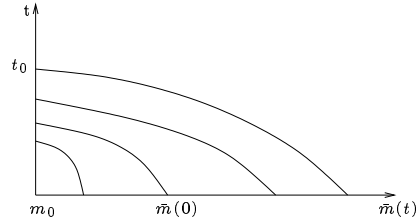


FIG. 3.12: Courbes caractéristiques d'évaporation

Sous cette forme les courbes caractéristiques ne peuvent se couper. En effet si l'on suppose que deux courbes caractéristiques distinctes, (a) et (b), se croisent en un point (m, t) , on obtient :

$$\frac{3}{2\sigma} (\bar{m}^{\frac{2}{3}} - \bar{m}_a(0)^{\frac{2}{3}}) = \frac{3}{2\sigma} (\bar{m}^{\frac{2}{3}} - \bar{m}_b(0)^{\frac{2}{3}}) \quad (3.150)$$

soit

$$\bar{m}_a(0) = \bar{m}_b(0) \quad (3.151)$$

Autrement dit les courbes caractéristiques (a) et (b) ont même origine et sont donc confondues. Cette propriété garantit l'existence d'une unique solution.

On étudie l'évolution du flux φ le long des courbes caractéristiques, on note $\bar{\varphi}(t) = \varphi(\bar{m}(t), t)$ le flux le long des courbes :

$$\frac{d\bar{\varphi}}{dt} = \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{d\bar{m}}{dt} \frac{\partial \varphi}{\partial m} = I_0(m) \left(\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial I_0 n}{\partial m} \right) = 0 \quad (3.152)$$

le flux d'aérosols se conserve le long des courbes caractéristiques, ce qui permet de déterminer la solution exacte pourvu que l'on connaisse la densité

initiale $m \mapsto n(m, 0) = n_0(m)$:

$$\bar{\varphi}(t) = \text{cste} \Rightarrow \bar{m}^{\frac{1}{3}} n(\bar{m}, t) = \bar{m}(0)^{\frac{1}{3}} n_0(\bar{m}(0)) \quad (3.153)$$

$$\Rightarrow n(m, t) = \left(\frac{\bar{m}(0)}{m} \right)^{\frac{1}{3}} n_0(\bar{m}(0)) \quad (3.154)$$

avec $\bar{m}(0) = (m^{\frac{2}{3}} - \frac{2}{3}\sigma t)^{\frac{3}{2}}$. Ce calcul revient à déterminer la courbe caractéristique qui passe par le point (m, t) .

3.3.2.2 Cas de la condensation

On étudie l'évolution d'une densité initiale $m \mapsto n_0(m)$ définie par :

$$n_0(m) = \begin{cases} 0, & m < m_1, \quad m > m_2 \\ n_0, & m_1 \leq m \leq m_2 \end{cases} \quad (3.155)$$

On suit l'évolution de la densité numérique au point m , $m > m_2$ illustrée par la figure 3.13 :

- pour $t < t_2$ il n'y a pas encore d'aérosols de taille m .

$$t_2 = \frac{3}{2\sigma} (m^{\frac{2}{3}} - m_2^{\frac{2}{3}}) \quad (3.156)$$

- pour $t_2 \leq t \leq t_1$ il y a formation d'aérosols de taille m du fait de la condensation d'aérosols de taille inférieure.

$$t_1 = \frac{3}{2\sigma} (m^{\frac{2}{3}} - m_1^{\frac{2}{3}}) \quad (3.157)$$

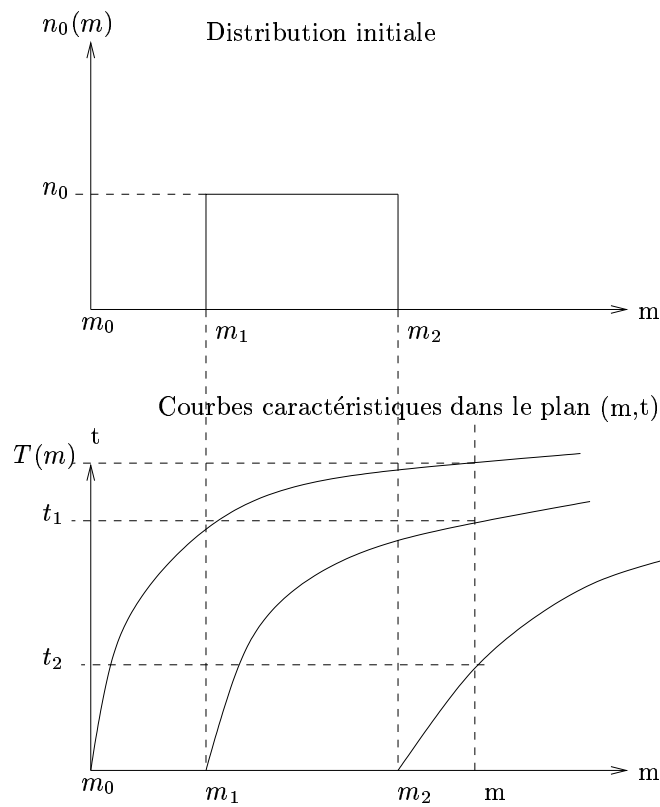
- pour $t_1 < t \leq t_0$ les aérosols de taille m ont tous disparu du fait de leur condensation en des aérosols de taille supérieure à m .

$$t_0 = \frac{3}{2\sigma} (m^{\frac{2}{3}} - m_0^{\frac{2}{3}}) \quad (3.158)$$

- pour $t > t_0$ il n'y a plus de courbes caractéristiques définies d'après les conditions initiales. la solution est alors donnée par une condition de flux de nucléation le long de l'axe $m = m_0$ (voir ci-dessous).

On note tout d'abord que les aérosols ont un temps de vie $t_2 - t_1$ indépendant de leur taille. La non-linéarité du noyau de condensation a pour conséquence de dilater la densité initiale. Autrement dit les gros aérosols condensent plus vite que les plus petits. Plus précisément la largeur de spectre de la densité d'aérosols vaut :

$$\begin{aligned} \Delta m(t) &= \bar{m}_2(t) - \bar{m}_1(t) \\ &= \left[(m_2)^{\frac{2}{3}} + \frac{2}{3}\sigma t \right]^{\frac{3}{2}} - \left[(m_1)^{\frac{2}{3}} + \frac{2}{3}\sigma t \right]^{\frac{3}{2}} \end{aligned} \quad (3.159)$$

FIG. 3.13: Evolution des aérosols de masse m .

En temps long, la largeur de spectre augmente avec la racine carré du temps :

$$\Delta m(t) \sim \left((m_2)^{\frac{2}{3}} - (m_1)^{\frac{2}{3}} \right) \frac{3}{2} \sqrt{\frac{2}{3} \sigma t} \quad (3.160)$$

L'absence de solutions liées aux conditions initiales après t_0 vient du fait que l'on ne peut définir de courbes caractéristiques qui prennent leur origine en dessous de m_0 . Cependant il est possible de définir des courbes caractéristiques prenant leur origine sur l'axe des temps.

La figure 3.3.2.2 schématise ces nouvelles courbes.

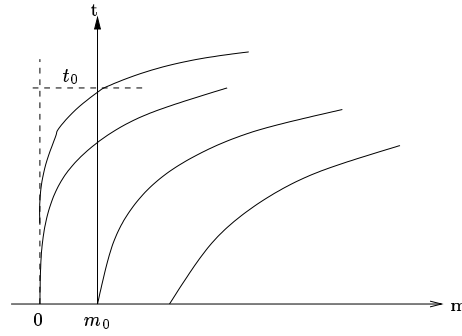


FIG. 3.14: Nouvelles courbes caractéristiques

Pour $t > t_0$ on définit la courbe caractéristique passant par le point (m, t) et ayant pour origine le point (m_0, t^0) :

$$\frac{d\bar{m}}{dt} = \sigma \bar{m}^{\frac{1}{3}}, \quad \bar{m}(t^0) = m_0 \quad (3.161)$$

soit

$$t - t^0 = \frac{3}{2\sigma} (\bar{m}^{\frac{2}{3}} - m_0^{\frac{2}{3}}) \quad (3.162)$$

On peut à nouveau déterminer la solution d'après (3.152) :

$$\bar{\varphi}(t) = \varphi(m_0, t^0) \Rightarrow \sigma m^{\frac{1}{3}} n(m, t) = \varphi(m_0, t^0) \quad (3.163)$$

$$\Rightarrow n(m, t) = \left(\frac{m_0}{m} \right)^{\frac{1}{3}} n(m_0, t^0) \quad (3.164)$$

où t^0 est donné par l'équation (3.162). Après t_0 , la solution est déterminée par les conditions aux limites.

3.3.2.3 Cas de l'évaporation

De même que précédemment on suit l'évolution de la densité numérique au point m , $m < m_1$, (figure 3.15) :

- pour $t < t_1$ il n'y a pas encore d'aérosols de masse m .

$$t_1 = \frac{3}{2|\sigma|}(m_1^{\frac{2}{3}} - m^{\frac{2}{3}}) \quad (3.165)$$

- pour $t_1 \leq t \leq t_2$ il y a formation d'aérosols de taille m du fait de l'évaporation d'aérosols de taille supérieure.

$$t_2 = \frac{3}{2|\sigma|}(m_2^{\frac{2}{3}} - m^{\frac{2}{3}}) \quad (3.166)$$

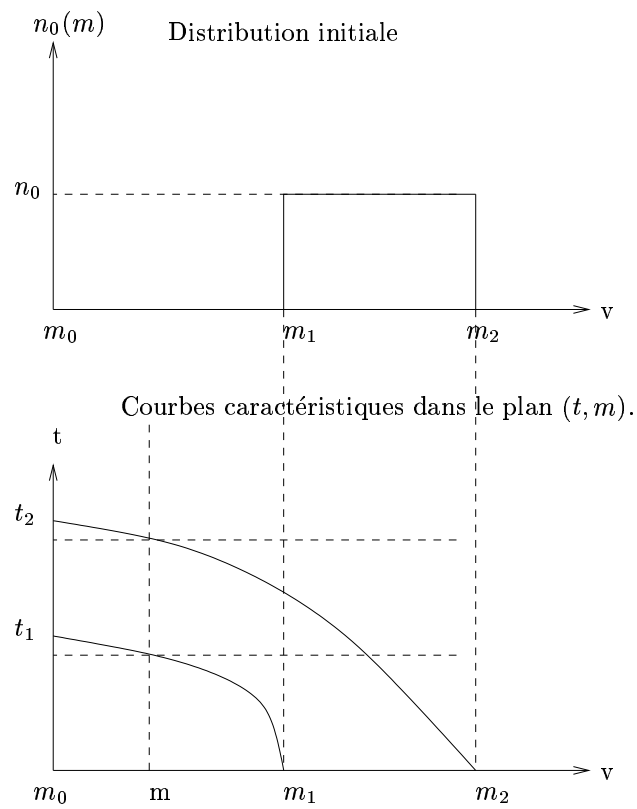
aérosols de taille v du fait de l'évaporation d'aérosols de taille supérieure.

- au delà de t_2 les aérosols de masse m ont tous disparu du fait de leur propre évaporation en aérosols de taille inférieure.

De même que pour la condensation le temps de vie des aérosols reste indépendant de leur taille. Mais contrairement à la condensation qui propage la densité initiale indéfiniment, l'évaporation de la densité initiale se produit jusqu'à l'évanescence de tous les aérosols, i.e. au temps

$$\frac{3}{2|\sigma|}(m_2^{\frac{2}{3}} - m_0^{\frac{2}{3}}) \quad (3.167)$$

De plus la non-linéarité du noyau d'évaporation a pour conséquence inverse de contracter le spectre de la densité initiale.

FIG. 3.15: Evolution d'un aérosol de masse m .

3.3.2.4 Noyau fonction du temps

Les études précédentes ne sont valables que pour des intervalles de temps pour lesquels le moteur thermodynamique σ varie peu et peut être considéré comme indépendant du temps. Or celui-ci traduit un phénomène de relaxation vers l'équilibre, qui peut par exemple être de forme exponentielle :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp(-\lambda t) , \quad \lambda > 0 \quad (3.168)$$

Dans cette partie je reprend l'étude de la condensation avec un noyau fonction du temps. Les courbes caractéristiques (3.149) deviennent

$$\int_0^t \sigma(s) ds = \frac{3}{2} (\bar{m}^{\frac{2}{3}} - \bar{m}(0)^{\frac{2}{3}}) \quad (3.169)$$

En utilisant la forme exponentielle (3.168) les courbes caractéristiques (3.169) prennent alors la forme

$$t = -\frac{1}{\lambda} \ln \left(1 - \frac{3\lambda}{2\sigma_0} (\bar{m}^{\frac{2}{3}} - \bar{m}(0)^{\frac{2}{3}}) \right) \quad (3.170)$$

La figure 3.16 illustre ces courbes caractéristiques. D'après (3.37) l'équation

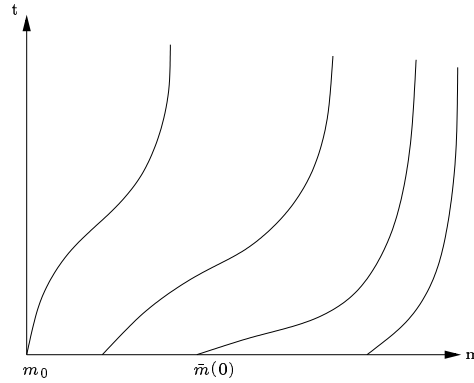


FIG. 3.16: Courbes caractéristiques .

sur le flux φ devient :

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + I_0 \frac{\partial \varphi}{\partial m} = \varphi \frac{\partial \ln I_0}{\partial t} \quad (3.171)$$

et on montre que le flux vérifie une équation de relaxation le long des courbes caractéristiques :

$$\frac{d\bar{\varphi}}{dt} = \bar{\varphi} \frac{\partial \ln I_0}{\partial t} \quad (3.172)$$

qui a pour solution

$$\bar{\varphi}(t) = \bar{\varphi}(0) \frac{\sigma(t)}{\sigma(0)} \quad (3.173)$$

Le flux d'aérosols diminue le long des caractéristiques proportionnellement au moteur thermodynamique. De (3.173) on déduit le calcul de la densité numérique :

$$\sigma(t) \bar{m}^{\frac{1}{3}} n(\bar{m}, t) = \sigma(0) \bar{m}(0)^{\frac{1}{3}} n_0(\bar{m}(0)) \frac{\sigma(t)}{\sigma(0)} \quad (3.174)$$

$$\Leftrightarrow n(m, t) = \left(\frac{\bar{m}(0)}{m} \right)^{\frac{1}{3}} n_0(\bar{m}(0)) \quad (3.175)$$

On obtient la même formule que dans le cas du moteur thermodynamique constant, mais avec $\bar{m}(0)$ déterminé par (3.170).

Contrairement au cas de la condensation constante la densité initiale ne se propage plus indéfiniment mais tend vers une limite :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} n(m, t) = \left(\frac{m_{\infty}}{m} \right)^{\frac{1}{3}} n_0(m_{\infty}) \quad (3.176)$$

avec

$$m_{\infty} = \left(m^{\frac{2}{3}} - \frac{2}{3} \int_0^{\infty} \sigma(s) ds \right)^{\frac{3}{2}} \quad (3.177)$$

Néanmoins l'égalité (3.177) n'est valide que si l'intégrale converge, ce qui est vérifié si $\sigma(s)$ décroît suffisamment rapidement avec le temps. Dans le cas d'une décroissance exponentielle cette condition est bien vérifiée, par contre si le moteur thermodynamique décroît plus lentement avec le temps que $1/s$, i.e. à partir d'un certain s' :

$$s > s' , \quad \sigma(s) > \frac{1}{s} \quad (3.178)$$

alors l'intégrale de l'égalité (3.177) diverge. Autrement dit la distribution d'aérosols se propage indéfiniment, de plus en plus lentement, mais sans jamais tendre vers un équilibre.

3.3.2.5 Aérosols multi-composés

Nous avons développé jusqu'ici l'équation de condensation/évaporation pour la densité numérique en supposant l'aérosol composé d'une seule espèce.

Nous allons à present établir les équations de condensation/évaporation sur les densités de masse $m \mapsto q_i(m, t)$ de chaque espèce X_i de l'aérosol.

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{\partial n}{\partial t} m_i + n \frac{\partial m_i}{\partial t} = \frac{\partial(I_0 n)}{\partial m} m_i + n \frac{\partial m_i}{\partial t} \quad (3.179)$$

$$= - \frac{\partial(I_0 q_i)}{\partial m} + \frac{\partial m_i}{\partial m} I_0 n + \frac{\partial m_i}{\partial t} n \quad (3.180)$$

$$= - \frac{\partial(I_0 q_i)}{\partial m} + n \left(\frac{\partial m_i}{\partial t} + I_0 \frac{\partial m_i}{\partial m} \right) \quad (3.181)$$

Soit $\bar{m}_i(t)$ la masse en X_i le long des courbe caractéristiques (3.147) :

$$\bar{m}_i(t) \triangleq m_i(\bar{m}(t), t) \quad (3.182)$$

elle évolue au cours du temps suivant l'équation :

$$\frac{d\bar{m}_i}{dt} = \frac{\partial m_i}{\partial t} + \frac{d\bar{m}}{dt} \frac{\partial m_i}{\partial m} = \frac{\partial m_i}{\partial t} + I_0 \frac{\partial m_i}{\partial m} \quad (3.183)$$

on en déduit l'équation de la densité de masse en espèce X_i :

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} + \frac{\partial(I_0 q_i)}{\partial m} = \frac{d\bar{m}_i}{dt} n(m, t) \quad (3.184)$$

Le terme de production au second membre correspond au gain/perte en X_i le long des courbes caractéristiques, provenant d'une part du transfert de masse, noté I_i , en espèce X_i entre les aérosols de masse m et la phase gaz, et d'autre part de chimie du composé X_i dans l'aérosol, noté χ_i :

$$\frac{d\bar{m}_i}{dt} \triangleq I_i(m_1, \dots, m_{n_c}, t) + \chi_i(m_1, \dots, m_{n_c}, t) \quad (3.185)$$

Les processus de transfert de masse et de chimie interne ne dépendent plus uniquement de la taille, mais sont des fonctions non-linéaires de la composition de l'aérosol.

En sommant sur l'ensemble des espèces chimiques, on retrouve la vitesse de grossissement, car la chimie conserve la masse totale de l'aérosol :

$$\bar{m}(t) = \sum_{j=1}^{n_c} \bar{m}_j(t) = \underbrace{\sum_{j=1}^{n_c} I_j}_{I_0} + \underbrace{\sum_{j=1}^{n_c} \chi_j}_0 \quad (3.186)$$

3.3.2.6 Micro-physique de la condensation

L'expression du noyau de condensation I_i pour l'espèce semi-volatile X_i dépend de la micro-physique des interactions à la surface de l'aérosol ainsi que des phénomènes de diffusion dans et autour de l'aérosol.

Dans le cadre de la pollution atmosphérique, on ne souhaite pas décrire la condensation jusqu'au niveau de la micro-physique. Néanmoins son étude ([68, 41]) permet d'obtenir des modèles paramétrés qui fourniront une expression pour le noyau de condensation I_i .

Dans cette partie je donne un aperçu de la modélisation de la micro-physique.

On suppose un aérosol à symétrie sphérique de rayon R_p . On note respectivement $c_i^a(r, t)$ et $c_i^g(r, t)$ la concentration en X_i dans l'aérosol et dans le gaz à la distance r du centre de l'aérosol.

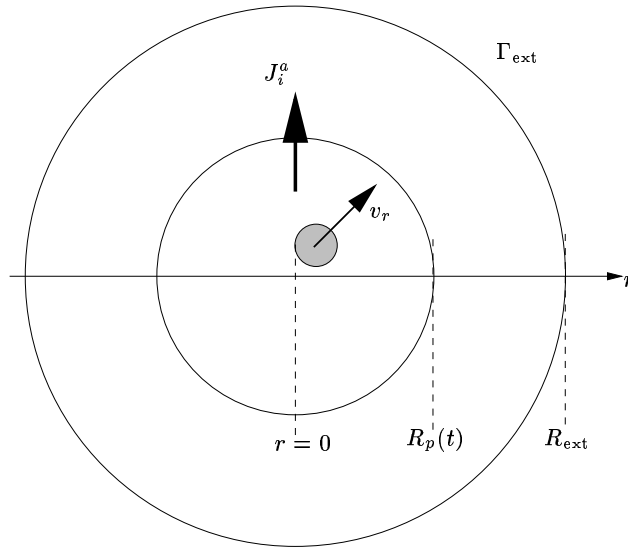


FIG. 3.17: Micro-physique de l'aérosol

Les concentrations c_i^a et c_i^g vérifient les équations de conservation de la masse en X_i :

$$r < R_p(t) , \quad \frac{\partial c_i^a}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 J_i^a \right) = \chi_i^a(r, t) \quad (3.187)$$

où J_i^a et χ_i^a sont respectivement le flux de masse et la production chimique de X_i dans l'aérosol.

$$r > R_p(t) , \quad \frac{\partial c_i^g}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 J_i^g \right) = \chi_i^g(r, t) \quad (3.188)$$

où J_i^g et χ_i^g sont respectivement le flux de masse et la production chimique de X_i gazeux.

Les flux de masses se décomposent en un flux d'advection dû au mouvement d'ensemble de l'élément de masse, de vitesse radiale v_r , et d'un flux de diffusion dû au gradient de concentration :

$$x = a, g, \quad J_i^x(r, t) = c_i^x(r, t)v_r(r, t) - D_i^x \frac{\partial c_i}{\partial r}(r, t) \quad (3.189)$$

La masse totale $\bar{m}_i$ en X_i dans l'aérosol se déduit de c_i^a par l'intégration :

$$\bar{m}_i(t) \triangleq \int_0^{R_p(t)} 4\pi r^2 c_i^a(r, t) dr \quad (3.190)$$

d'où

$$\frac{d\bar{m}_i}{dt} = \dot{R}_p 4\pi R_p^2 c_i^a(R_p, t) + \int_0^{R_p(t)} 4\pi r^2 \frac{\partial c_i^a}{\partial t}(r, t) dr \quad (3.191)$$

$$= \dot{R}_p 4\pi R_p^2 c_i^a(R_p, t) - 4\pi \left[r^2 J_i^a \right]_0^{R_p} + \int_0^{R_p(t)} 4\pi r^2 \chi_i^a(r, t) dr \quad (3.192)$$

Sachant que $v_r(R_p, t) = \dot{R}_p$ on obtient :

$$\frac{d\bar{m}_i}{dt} = \underbrace{4\pi R_p^2 D_i^a \left(\frac{\partial c_i^a}{\partial r} \right)_{R_p}}_{I_i} + \underbrace{\int_0^{R_p(t)} 4\pi r^2 \chi_i^a(r, t) dr}_{\chi_i} \quad (3.193)$$

où l'on reconnaît le transfert de masse et la production chimique au niveau macroscopique. L'hypothèse habituelle pour le terme de production chimique est d'approcher χ_i par une chimie supposée homogénéisée (on se réfère par exemple à [41] pour une justification mathématique) :

$$\chi_i \simeq \chi_i^a(\tilde{c}_1^a, \dots, \tilde{c}_{n_c}^a, t), \quad \tilde{c}_i^a = \frac{\bar{m}_i}{\frac{4}{3}\pi R_p^3} \quad (3.194)$$

La modélisation du transfert de masse I_i à la surface de l'aérosol dépend de l'état physique de l'aérosol. Si celui-ci est liquide, le passage de X_i de l'état gazeux à l'état condensé est représenté par la réaction de surface



ce qui fournit une condition aux limites pour le flux de diffusion :

$$-D_i^a \left(\frac{\partial c_i^a}{\partial r} \right)_{R_p} = K_i^{mt}(R_p) \left[k^- c_i^a(R_p, t) - k^+ c_i^g(R_p, t) \right] \quad (3.196)$$

où K_i^{mt} un coefficient de transfert de masse qu'il reste à définir.

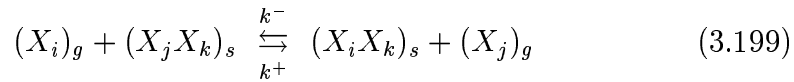
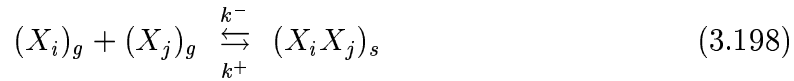
Le transfert de masse macroscopique vaut donc

$$I_i = 4\pi R_p^2 K_i^{mt}(R_p) \left[k^+ c_i^g(R_p, t) - k^- c_i^a(R_p, t) \right] \quad (3.197)$$

Cependant cette expression est toujours dépendante des concentrations microscopiques en X_i à la surface de l'aérosol.

Il est possible de relier les valeurs macroscopiques aux concentrations surfaciques ([1, 68]) en développant les solutions stationnaires des équations (3.187) et (3.188).

Lorsque l'aérosol est solide, les réactions solide/gaz à la surface de l'aérosol mettent souvent en jeu plusieurs espèces :



Ces réactions fournissent de même une condition aux limites pour le flux de diffusion.

Lorsque l'aérosol est un mélange liquide/solide, on admet que seule la réaction (3.195) a lieu, c'est-à-dire que la partie liquide entoure la partie solide. En d'autres termes on suppose que le cas n°2 de la figure 3.18 est peu probable.

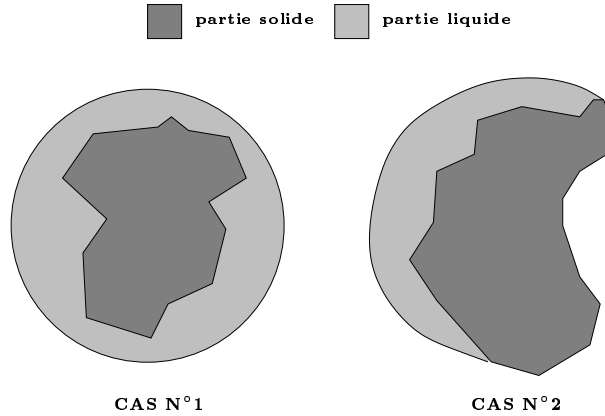


FIG. 3.18: Mélange liquide/solide

Ce qui est vrai car d'une part la partie liquide d'un aerosol tend naturellement à recouvrir toute sa surface, et d'autre part le cas n°2 est généralement instable thermodynamiquement : soit le contenu en eau liquide existe

en quantité suffisante soit il s'évapore (cf. la partie 2.3 et notamment le graphique 2.8).

3.3.2.7 Expression du noyau de condensation

Pour la plupart des composants X_i des aérosols atmosphériques, le transfert de masse est déterminé par l'étape de diffusion du gaz X_i depuis le milieu gazeux à la surface de l'aérosol. Les phénomènes d'adsorption ou d'absorption à la surface de l'aérosol ne constituent pas une étape limitante car très rapide devant la diffusion gazeuse.

Aussi le transfert de masse I_i , est modélisé par l'expression ([1]) :

$$I_i = 2\pi D_i d_p f(K_{n_i}, \alpha_i) \left(c_i^g(t) - c_i^s(d_p, t) \right) \quad (3.200)$$

où D_i et c_i^g sont respectivement le coefficient de diffusion et la concentration massique de X_i dans le gaz, et c_i^s est la concentration gazeuse en X_i à la surface de l'aérosol avec laquelle celui-ci est l'équilibre thermodynamique :

$$c_i^s(d_p, t) = \eta(d_p) c_i^{eq}(m_1, \dots, m_{n_e}, RH, T) \quad (3.201)$$

où $\eta(d_p)$ est la correction due à l'effet Kelvin :

$$\eta(d_p) = \exp\left(\frac{4\sigma v_p}{R_g T d_p}\right) \quad (3.202)$$

où R_g est la constante des gaz parfaits, v_p le volume molaire de la particule, T sa température, d_p son diamètre et σ sa tension de surface. Ce dernier coefficient est une fonction non linéaire de la composition de l'aérosol. Différentes possibilités de calcul sont présentées dans [69, 70]. Dans le contexte des modèles 3D, nous préférons garder une tension de surface constante, moyenne entre la tension de surface de l'eau (0.08 N.m^{-1}) et la tension de surface des composants organiques (0.03 N.m^{-1}).

La fonction f de (3.200) est le facteur de correction ([71]) suivant le nombre de Knudsen K_{n_i} et le coefficient d'accommodation α_i :

$$f(K_{n_i}, \alpha_i) = \frac{1 + K_{n_i}}{1 + 2K_{n_i}(1 + K_{n_i})/\alpha_i} , \quad K_{n_i} = \frac{2\lambda_i}{d_p} \quad (3.203)$$

avec λ_i le libre parcours moyen de X_i gazeux dans le gaz.

Lorsque K_{n_i} est grand, la fonction f tend vers $\frac{2K_{n_i}}{\alpha_i}$ et mène à l'expression du transfert de masse en régime moléculaire libre :

$$I_i = \alpha_i \frac{v_i^{gm}}{4} \pi d_p^2 \left(c_i - c_i^s(d_p) \right) \quad (3.204)$$

où v_i^{qm} est la vitesse quadratique moyenne du gaz X_i dans l'air. Pour que les expressions (3.200) et (3.204) soit cohérente, la vitesse quadratique moyenne, le coefficient de diffusion et le libre parcours moyen vérifient selon Dahneke :

$$D_i = \frac{\lambda_i v_i^{qm}}{2} \quad (3.205)$$

Dans la figure 3.19 on représente le transfert de masse total I_0 fonction du diamètre des aérosols, pour différents coefficients d'accommodation.

On distingue le passage d'un régime à l'autre par la variation de la pente de la courbe. On note par ailleurs l'influence décroissante du coefficient d'acomodation à mesure que l'on se rapproche du régime continu.

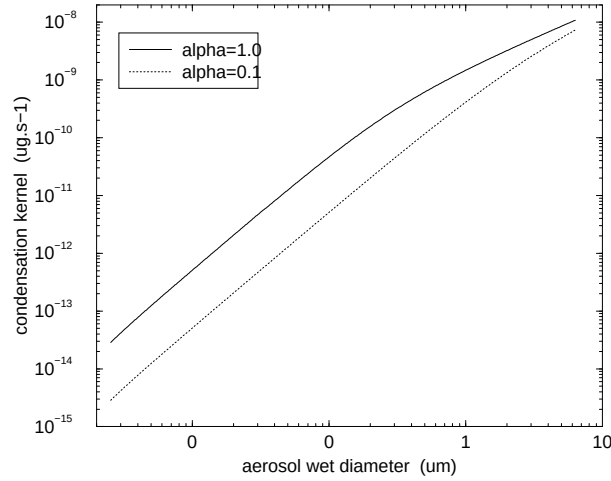


FIG. 3.19: Vitesse de grossissement

Dans le tableau 3.1 sont données les valeurs des différents paramètres physiques utilisés, pour les conditions de température et de pression $T = 300\text{ K}$ et $P = 101325\text{ Pa}$.

espèce gazeuse	$v_i^{qm} (m.s^{-1})$	$D_i (m^2.s^{-1})$
sulfate	254.58	1.07E-05
ammonium	611.24	2.17E-05
nitrate	317.51	1.47E-05
chlorate	417.15	1.72E-05

TAB. 3.1: Coefficients de diffusion et vitesse quadratique moyenne

3.3.3 Nucléation

La nucléation peut être soit homogène soit hétérogène, i.e. à partir de substances non gazeuses, comme la poussière atmosphérique, ou toute surface rencontrée dans l'atmosphère.

La nucléation peut également être soit homomoléculaire, i.e. un seul composant chimique intervient dans la nucléation, soit hétéromoléculaire, i.e. plusieurs composants chimiques interviennent dans le processus de nucléation. Dans ce dernier cas on parle alors de nucléation binaire ou ternaire suivant le nombre de composants.

3.3.3.1 Aspects cinétiques de la nucléation

Je développe brièvement dans cette partie la nucléation homogène homomoléculaire. Pour ce cas il est en effet possible de déterminer une expression analytique du flux de nucléation, qui est généralement extrapolée aux cas de nucléation plus réalistes ([72]).

Le modèle cinétique de la nucléation correspond aux équations discrètes (3.8) pour les agrégats, ou clusters, de molécules :

$$1 \leq k \leq k_0, \quad \frac{dN^k}{dt} = J_k(t) - J_{k+1}(t) \quad (3.206)$$

où J_k représente le flux net d'agrégats de taille $(k-1)$ passant à la taille k :

$$k \geq 2, \quad J_k(t) = C_{k-1}(t)N^{k-1}(t) - E_k(t)N^k(t), \quad J_1 = 0 \quad (3.207)$$

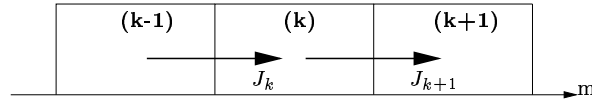


FIG. 3.20: Modèle cinétique de nucléation.

On ne tient pas compte de la coagulation entre agrégats, dans la mesure où le temps d'existence des agrégats est très faible ([73]).

Une première hypothèse consiste à supposer que le flux de nucléation correspond à l'état stationnaire du système d'équation (3.206), i.e. au bout d'un certain temps les flux s'équilibrent :

$$t \gg 0 \Rightarrow \forall k < k_0, \quad J_k(t) = J_{k_0}(t) = J_0(t) \quad (3.208)$$

La constante de réaction C_k (3.4) peut être évaluée à partir de l'expression (3.7) dans laquelle le noyau de collision K_{1k} est donné par (3.81) :

$$C_k = N^1 \sqrt{8\pi k_b T} \left(\frac{1}{m^1} + \frac{1}{m^k} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{d_{p_1} + d_{p_k}}{2} \right)^2 \quad (3.209)$$

On suppose que le volume d'un agrégat est la somme des volumes des molécules qu'il contient :

$$v^k = k v_1 \Rightarrow d_{p_k} = k^{\frac{1}{3}} d_{p_1} \quad (3.210)$$

En remplaçant d_{p_k} par son expression dans (3.209) on obtient :

$$C_k = N^1 \sqrt{\frac{8\pi k_b T}{m^1}} \frac{d_{p_1}^2}{4} \left(1 + \frac{1}{k} \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + k^{\frac{1}{3}} \right)^2 \quad (3.211)$$

qui est généralement réécrit sous la forme ([1]) :

$$C_k = \frac{p^1}{\sqrt{2\pi m^1 k_b T}} s^1 \left(1 + \frac{1}{k} \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + k^{\frac{1}{3}} \right)^2, \quad p^1 = N^1 k_b T, \quad s^1 = \pi d_{p_1}^2 \quad (3.212)$$

avec s^1 la surface d'une molécule supposée sphérique et p^1 la pression partielle du gaz.

Par contre on ne dispose pas d'évaluations directes du taux d'évaporation E_k (3.5). Celui-ci peut-être donné lorsque le système (3.206) atteint l'équilibre, i.e. les flux (3.207) sont nuls :

$$C_{k-1}^e N_e^{k-1} = E_k^e N_e^k \quad (3.213)$$

De plus pour un gaz dilué dans des conditions atmosphériques relativement constantes, on fait l'hypothèse que le taux d'évaporation reste constant, d'où son expression :

$$E_k(t) = E_k^e = C_{k-1}^e \frac{N_e^{k-1}}{N_e^k} \quad (3.214)$$

On en déduit la nouvelle expression du flux J_k :

$$J_k(t) = C_{k-1} N_e^{k-1} \left[\frac{N_e^{k-1}}{N_e^{k-1}} - \frac{C_{k-1}^e}{C_{k-1}} \frac{N_e^k}{N_e^k} \right] \quad (3.215)$$

Or d'après l'expression (3.212) de C_k le rapport C_{k-1}^e/C_{k-1} se réduit à

$$\frac{C_{k-1}^e}{C_{k-1}} = \frac{p_e^1}{p^1} \triangleq \frac{1}{S} \quad (3.216)$$

où p_e^1 est la pression de vapeur saturante du gaz et S le taux de sursaturation. En divisant (3.215) par S^{k-1} on obtient :

$$\frac{J_k(t)}{C_{k-1}N_e^{k-1}S^{k-1}} = \left[\frac{N^{k-1}}{N_e^{k-1}S^{k-1}} - \frac{N^k}{N_e^k S^k} \right] \quad (3.217)$$

En sommant les égalités (3.217) terme à terme on obtient :

$$\sum_{k=2}^{k_0} \frac{J_k(t)}{C_{k-1}N_e^{k-1}S^{k-1}} = \frac{N^1}{N_e^1 S} - \frac{N^{k_0}}{N_e^{k_0} S^{k_0}} \quad (3.218)$$

Le second terme du second membre de cette égalité est négligeable devant le premier terme du fait que $k_0 \gg 1$. De plus comme tous les flux sont égaux, on obtient une expression pour le flux de nucléation :

$$J_0(t) = \frac{N^1}{N_e^1 S} \left(\sum_{k=1}^{k_0-1} \frac{1}{C_k N_e^k S^k} \right)^{-1} \quad (3.219)$$

Cependant les concentrations à l'équilibre N_e^k ne sont pas encore connues, celles-ci vérifient d'après (3.213) :

$$N_e^k = N_e^1 \prod_{j=1}^{k-1} \frac{C_j^e}{E_{j+1}^e} \quad (3.220)$$

où le produit du second membre est en fait la constante d'équilibre de la réaction en phase gaz :



A l'équilibre, les concentrations d'agrégats suivent la loi de Maxwell-Boltzmann :

$$N_e^k = N^t \exp\left(-\frac{\Delta G_k}{k_b T}\right) \quad (3.222)$$

où ΔG_k est la variation d'énergie libre de Gibbs associée à la réaction (3.221).

Le terme de la somme discrète de (3.219) décroît donc rapidement avec k . De plus comme k_0 est grand devant l'unité, on approche cette somme par une intégrale infinie sur k :

$$J_0(t) = N^t \frac{N^1}{N_e^1 S} \left(\int_1^\infty \exp[-H(k)] dk \right)^{-1}, \quad H(k) = -\frac{\Delta G_k}{k_b T} + k \ln S + \ln C_k \quad (3.223)$$

On effectue un développement limité de H autour de l'indice k_0 :

$$H(k) = H(k_0) + (k - k_0)H'(k_0) + \frac{(k - k_0)^2}{2}H''(k_0) + H''(k_0) + O[(k - k_0)^3] \quad (3.224)$$

Comme l'indice k_0 correspond au seuil de stabilité des agrégats, la fonction H doit y trouver son minimum, autrement dit k_0 vérifie

$$H'(k_0) = 0 \quad (3.225)$$

L'expression (3.223) devient au second ordre :

$$J_0(t) = N^t \frac{N^1}{N_e^1 S} \left(\frac{H''(k_0)}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \exp[H(k_0)] \quad (3.226)$$

On obtient la forme générale du flux de nucléation :

$$J_0(t) = C \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_b T}\right) \quad (3.227)$$

où C est une constante et ΔG^* la variation d'énergie libre de Gibbs correspondant à la formation d'un aérosol de taille critique ([72]).

Dans le cas de nucléation homogène homomoléculaire, la variation d'énergie libre ΔG_k est due uniquement à la tension de surface de l'agrégat :

$$\Delta G_k = \sigma s^k, \quad [\sigma] = N.m^{-1} \quad (3.228)$$

où σ est la tension de surface. L'équation (3.225) vérifiée par k_0 aboutit à :

$$k_0 \simeq \left(\frac{2s^1 \sigma}{3k_b T \ln S} \right)^3 \quad (3.229)$$

et la variation d'énergie libre ΔG^* vaut :

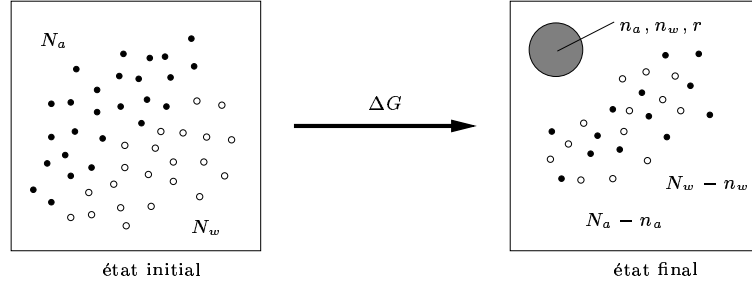
$$\Delta G^* \simeq \frac{1}{3} \sigma s^1 (k_0)^{\frac{2}{3}} \quad (3.230)$$

3.3.3.2 Nucléation dans l'atmosphère

La nucléation atmosphérique est principalement le fait du système eau-acide sulfurique. Le flux de nucléation est habituellement modélisé par l'expression (3.227) dans laquelle la variation d'énergie libre ΔG^* dépend maintenant de la composition de l'aérosol nucléé.

L'énergie libre du système représenté par la figure 3.21 est donnée par :

$$G = (N_a - n_a)\mu_a^g + (N_w - n_w)\mu_w^g + n_a\mu_a^l + n_w\mu_w^l + 4\pi r^2 \sigma(n_a, n_w) \quad (3.231)$$

FIG. 3.21: Nucléation $H_2O - H_2SO_4$.

où n_a et n_w sont respectivement le nombre de moles en acide et en eau. Un déplacement infinitésimal (dn_a, dn_w) produit la variation d'énergie libre :

$$\begin{aligned} dG = & [(N_a - n_a) d\mu_a^g + (N_w - n_w) d\mu_w^g + n_a d\mu_a^l + n_w d\mu_w^l] \\ & + (\mu_a^l - \mu_a^g) dn_a + (\mu_w^l - \mu_w^g) dn_w \\ & + 8\pi r dr \sigma(n_a, n_w) + 4\pi r^2 d\sigma(n_a, n_w) \end{aligned} \quad (3.232)$$

D'après la relation de Gibbs-Duhem le premier terme de (3.232) est nul, de plus on néglige la variation de la tension de surface avec la composition, d'où :

$$dG = \Delta\mu_a dn_a + \Delta\mu_w dn_w + 8\pi r \sigma dr \quad (3.233)$$

De plus l'aérosol nucléé vérifie

$$\frac{4}{3}\pi r^3 = n_a v_a + n_w v_w \quad (3.234)$$

où v_a et v_w sont respectivement les volumes d'une molécule d'acide et d'eau. En dérivant cette dernière formule on obtient :

$$dG = \left(\Delta\mu_a + \frac{2\sigma v_a}{r} \right) dn_a + \left(\Delta\mu_w + \frac{2\sigma v_w}{r} \right) dn_w \quad (3.235)$$

Le point d'équilibre vérifie donc $dG = 0$ soit :

$$i = a, w, \quad \Delta\mu_i + \frac{2\sigma v_i}{r^*} = 0 \quad (3.236)$$

Les équations (3.234) et (3.236) permettent de calculer la composition (n_a, n_w) et le rayon r^* de l'aérosol nucléé :

$$r^* = \frac{32\pi(v^*)^2\sigma^3}{3(k_b T \ln S^*)^3}, \quad v^* = x_a^* v_a + x_w^* v_w, \quad S^* = (S_a)^{x_a^*} (S_w)^{x_w^*} \quad (3.237)$$

où v^* est le volume moléculaire moyen de l'aérosol nucléé, et S^* le taux de sursaturation du mélange. L'énergie libre de formation par nucléation se déduit de (3.230) :

$$\Delta G^* = \frac{4}{3}\pi(r^*)^3\sigma \quad (3.238)$$

Des paramétrisations ont été développées pour ce modèle dans [74] et [75].

De récentes études ([76, 77]) ont étendu ce modèle de nucléation au système ternaire eau-acide sulfurique-ammoniac.

Les figures 3.22 et 3.23 décrivent le seuil de nucléation suivant la concentration en NH_3 et en H_2SO_4 dans l'atmosphère, pour différentes conditions atmosphériques. Les nucléations binaire et ternaire sont respectivement tirées des paramétrisations [75] et [78]. Le seuil de nucléation est fixé à un flux de 1 #particules/ m^3/s .

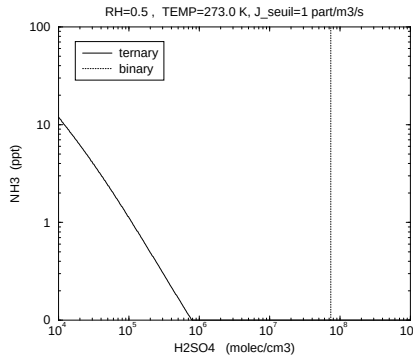


FIG. 3.22: Distribution numérique.

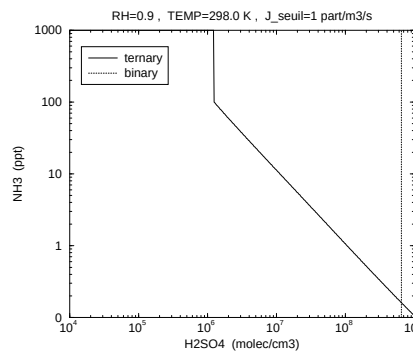


FIG. 3.23: Distribution massique.

La nucléation ternaire apparaît plus favorable que la nucléation binaire. Ceci peut impliquer une possible sous-estimation de la nucléation dans les modèles de dispersion actuels ([66]), les seuils critiques d'acide sulfurique nécessaires à l'épisode de nucléation étant plus faibles pour la nucléation ternaire.

3.3.3.3 Nucléation et condensation

La nucléation est habituellement traitée comme une source ponctuelle dans l'équation de condensation/évaporation :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(I_0 n)}{\partial m} = \delta(m_0, m)J_0(t) \quad (3.239)$$

où $\delta(m_0, m)$ est le symbole de Kronecker en m_0 .

Dans cette partie on montre que l'équation (3.239) est équivalente à

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(I_0 n)}{\partial m} = 0, \quad (I_0 n)(m_0, t) = J_0(t) \quad (3.240)$$

où la nucléation apparaît comme une condition aux limites du flux de condensation/évaporation.

Pour ce faire, l'équation (3.239) est réécrite sous la forme

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(I_0 n)}{\partial m} = p(m)J_0(t), \quad (I_0 n)(m_0, t) = 0 \quad (3.241)$$

et on démontre que celle-ci n'est équivalente à (3.240) que si la loi de probabilité est la loi de Dirac.

On définit des fonctions tests $m \mapsto \phi(m, t)$ définies et dérivables sur le spectre d'aérosols $[m_0, \infty[$, vérifiant

$$\forall m \geq m_0, \quad \lim_{t \rightarrow \infty} \phi(m, t) = 0, \quad \forall t \geq t_0, \quad \lim_{m \rightarrow \infty} \phi(m, t) = 0 \quad (3.242)$$

Pour les besoins du calcul on note t_0 l'instant initial et $m \mapsto n_0(m)$ les conditions initiales de la densité numérique d'aérosols.

La formulation faible de (3.241) s'obtient par double intégration :

$$\int_{m_0}^{\infty} \int_{t_0}^{\infty} \left(\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(I_0 n)}{\partial m} \right) \phi(m, t) dm dt = \int_{t_0}^{\infty} \int_{m_0}^{\infty} J_0(t) p(m) \phi(m, t) dm dt \quad (3.243)$$

soit en intégrant par partie

$$\begin{aligned} & - \int_{m_0}^{\infty} \int_{t_0}^{\infty} \left(\frac{\partial \phi}{\partial t} + I_0 \frac{\partial \phi}{\partial m} \right) dm dt + \int_{m_0}^{\infty} n_0(m) \phi(m, t_0) dm \\ & - \int_{t_0}^{\infty} (I_0 n \phi)(m_0, t) dt = \int_{t_0}^{\infty} J_0(t) \left(\int_{m_0}^{\infty} p(m) \phi(m, t) dm \right) dt \end{aligned} \quad (3.244)$$

Le troisième terme provient des conditions aux limites en m_0 , or celles-ci sont nulles. De plus comme $m \mapsto \phi(m, t)$ est continue sur $[m_0, \infty[$, il existe $\hat{m}$ dans cet intervalle tel que

$$\begin{aligned} & - \int_{m_0}^{\infty} \int_{t_0}^{\infty} \left(\frac{\partial \phi}{\partial t} + I_0 \frac{\partial \phi}{\partial m} \right) dm dt \\ & + \int_{m_0}^{\infty} n_0(m) \phi(m, t_0) dm = \int_{t_0}^{\infty} J_0(t) \phi(\hat{m}, t) dt \end{aligned} \quad (3.245)$$

De même la formulation faible de (3.240) donne

$$\begin{aligned} & - \int_{m_0}^{\infty} \int_{t_0}^{\infty} \left(\frac{\partial \phi}{\partial t} + I_0 \frac{\partial \phi}{\partial m} \right) dm dt \\ & + \int_{m_0}^{\infty} n_0(m) \phi(m, t_0) dm = \int_{t_0}^{\infty} J_0(t) \phi(m_0, t) dt \end{aligned} \quad (3.246)$$

où l'on a utilisé la condition aux limites du flux de condensation/évaporation.

Les deux formulations faibles (3.245) et (3.246) sont donc identiques si et seulement si $\phi(\hat{m}, t) = \phi(m_0, t)$ pour toute fonction test. Ce qui n'est vrai que si la densité de probabilité p est une distribution de Dirac en m_0 , d'où le résultat cherché.

3.4 Solutions analytiques de la GDE

Dans cette partie je présente les différents cas pour lesquels les équations de la GDE admettent une solution analytique. Celles-ci nous permettent de valider les méthodes numériques développées dans la partie suivante, notamment dans le cas du couplage des processus.

Par ailleurs les solutions analytiques fournissent une première approximation du comportement de la distribution d'aérosols sous l'effet conjugué des différents processus.

3.4.1 Equations et principes de résolution

On cherche des solutions exactes au système d'équations suivant :

- Distribution numérique d'aérosols

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t}(v, t) = & \frac{1}{2} \int_0^v K(u, v-u) n(u, t) n(v-u, t) du \\ & - n(v, t) \int_0^{\infty} K(v, u) n(u, t) du - \frac{\partial(I_0 n)}{\partial v} \end{aligned} \quad (3.247)$$

- Distribution volumique pour chaque composant X_i , $i = 1, \dots, n_c$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial q_i}{\partial t}(v, t) = & \int_0^v K(u, v-u) q_i(u, t) n(v-u, t) du \\ & - q_i(v, t) \int_0^{\infty} K(v, u) n(u, t) du - \frac{\partial(I_0 q_i)}{\partial v} + (I_i n)(v, t) \end{aligned} \quad (3.248)$$

dans lequel on ne tient compte que de la coagulation et de la condensation/évaporation, et où v représente le volume de l'aérosol.

Notons tout d'abord que si $v \mapsto n^{ex}(v, t)$ est une solution exacte de (3.247), alors les densités volumiques $v \mapsto q_i^{ex}(v, t)$ définies par

$$q_i^{ex}(v, t) = \alpha_i v n^{ex}(v, t) \quad (3.249)$$

sont solutions des équations (3.248) pourvu que

$$I_i(v, t) = \alpha_i I_0(v, t) \quad (3.250)$$

c'est-à-dire que les transferts de volume soient dans les mêmes rapports que les densités volumiques. Ces rapports α_i peuvent être choisis arbitrairement, montrant par là qu'à une solution donnée de (3.247) correspond une infinité de solution au système.

Seule l'équation (3.247) nécessite donc d'être résolue. Celle-ci n'admet de solutions exactes que pour des noyaux de coagulation et de condensation "académiques", c'est-à-dire ou constant ou linéaire, voire quadratique pour la coagulation seule :

$$K(u, v) = K_0, \quad K(u, v) = K_0(u + v), \quad K(u, v) = K_0 uv \quad (3.251)$$

$$I_0(v) = \sigma_0, \quad I_0(v) = \sigma_0 v \quad (3.252)$$

Bien qu' "académiques", les noyaux de coagulation constants et linéaires sont respectivement une première approximation des noyaux de coagulation browniens et turbulents.

Il existe différentes méthodes de calcul.

Sachant que la queue de distribution décroît généralement de manière exponentielle, on peut chercher la solution sous la forme d'une combinaison de fonctions présentant cette propriété.

Si la solution est trop difficile à "deviner", on peut employer la transformée de Laplace $s \mapsto \bar{n}(s, t)$ de la densité $v \mapsto n(v, t)$, définie par

$$\forall s \geq 0, \quad \bar{n}(s, t) = \int_0^\infty e^{-sv} n(v, t) dv \quad (3.253)$$

L'équation obtenue pour $s \mapsto \bar{n}(s, t)$ à partir de (3.247) est généralement plus facile à intégrer. Des tables d'inversion permettent ensuite de se ramener à des fonctions connues pour $v \mapsto n(v, t)$.

Dans les parties suivantes, on se base sur la distribution initiale :

$$v \geq 0, \quad n(v, 0) = n_0(v) = \frac{n_0}{v_0} e^{-\frac{v}{v_0}} \quad (3.254)$$

où n_0 est le nombre total initial d'aérosols, et v_0 leur volume moyen.

3.4.2 Coagulation constante et condensation linéaire

Dans ce cas l'équation (3.247) se simplifie en

$$\frac{\partial n}{\partial t}(v, t) = \frac{K_0}{2} \int_0^v n(u, t)n(v-u, t) du - K_0 n(v, t)M_0(t) - \sigma_0 \frac{\partial(vn)}{\partial v} \quad (3.255)$$

Afin de faciliter la lecture, on définit les valeurs non dimensionnées :

$$\tilde{v} = \frac{v}{v_0}, \quad n(v, t) = \frac{n_0}{v_0} \tilde{n}(\tilde{v}, t), \quad \tilde{M}_0(t) = \frac{M_0(t)}{n_0}, \quad \tilde{M}_1(t) = \frac{M_1(t)}{n_0 v_0} \quad (3.256)$$

d'où

$$\frac{\partial \tilde{n}}{\partial t}(\tilde{v}, t) = K_0 n_0 \left[\frac{1}{2} \int_0^{\tilde{v}} \tilde{n}(\tilde{u}, t) \tilde{n}(\tilde{v} - \tilde{u}, t) d\tilde{u} - \tilde{n}(\tilde{v}, t) \tilde{M}_0(t) \right] - \sigma_0 \frac{\partial(\tilde{v} \tilde{n})}{\partial \tilde{v}} \quad (3.257)$$

On définit les temps caractéristiques de coagulation et condensation :

$$\tau_c = \frac{1}{K_0 n_0}, \quad \tau_d = \frac{1}{\sigma_0} \quad (3.258)$$

On introduit le temps $\tilde{t}$ adimensionné par τ_c :

$$\frac{\partial \tilde{n}}{\partial \tilde{t}}(\tilde{v}, \tilde{t}) = \frac{1}{2} \int_0^{\tilde{v}} \tilde{n}(\tilde{u}, \tilde{t}) \tilde{n}(\tilde{v} - \tilde{u}, \tilde{t}) d\tilde{u} - \tilde{n}(\tilde{v}, \tilde{t}) \tilde{M}_0(\tilde{t}) - \Lambda \frac{\partial(\tilde{v} \tilde{n})}{\partial \tilde{v}} \quad (3.259)$$

où Λ est le rapport entre le temps caractéristique de coagulation et de condensation. Pour simplifier l'écriture on omet la notation $\tilde{a}$ du symbole a de l'équation (3.259).

$$\frac{\partial n}{\partial t}(v, t) = \frac{1}{2} \int_0^v n(u, t)n(v-u, t) du - n(v, t)M_0(t) - \Lambda \frac{\partial(vn)}{\partial v} \quad (3.260)$$

On cherche la solution sous la forme

$$n(v, t) = f(t)e^{-g(t)v} \quad (3.261)$$

où f et g sont des fonctions strictement positives, et vérifient $f(0) = 1$ et $g(0) = 1$ d'après la condition initiale (3.254).

Les moments M_0 et M_1 vérifient par ailleurs les équations :

$$\frac{dM_0}{dt}(t) = -\frac{1}{2}M_0^2(t), \quad \frac{dM_1}{dt}(t) = \Lambda M_1(t) \quad (3.262)$$

soit en intégrant

$$M_0(t) = \frac{2}{2+t}, \quad M_1(t) = \exp(\Lambda t) \quad (3.263)$$

Or d'après (3.261) ils valent aussi :

$$M_0(t) = \frac{f(t)}{g(t)} , \quad M_1(t) = \frac{f(t)}{g(t)^2} \quad (3.264)$$

ce qui suffit pour déterminer les fonctions f et g :

$$g(t) = \frac{2}{2+t} \exp(-\Lambda t) , \quad f(t) = \left(\frac{2}{2+t} \right)^2 \exp(-\Lambda t) \quad (3.265)$$

On en déduit la solution de (3.247) pour ce cas :

$$n(v, t) = \frac{n_0}{v_0} \frac{(M_0)^2}{M_1} \exp\left(-\frac{v}{v_0} \frac{M_0}{M_1}\right) \quad (3.266)$$

Remarques

Les équations des moments (3.262) montrent par ailleurs que la coagulation agit uniquement sur le nombre d'aérosols, et la condensation uniquement sur le masse des aérosols. En d'autre termes la coagulation constante et la condensation linéaire sont découplées ². Et de fait l'erreur de splitting, si l'on résout chaque processus successivement, s'avère nulle.

La coagulation constante seule se déduit simplement de (3.266) en posant $M_1(t) = 1$.

3.4.3 Coagulation et condensation linéaires

Dans ce cas l'équation (3.247) se simplifie en

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t}(v, t) = & K_0 \int_0^v u n(u, t) n(v-u, t) du \\ & - n(v, t) K_0 [M_1(t) + v M_0(t)] - \sigma_0 \frac{\partial(vn)}{\partial v} \end{aligned} \quad (3.267)$$

Afin de faciliter la lecture, on définit les valeurs non dimensionnées :

$$n = \frac{n_0}{v_0} \tilde{n} , \quad v = v_0 \tilde{v} , \quad M_1(t) = n_0 v_0 \tilde{M}_1(t) , \quad M_0(t) = n_0 \tilde{M}_0(t) \quad (3.268)$$

²C'est peut être aussi pour cela que la solution exacte est relativement facile à obtenir au regard des suivantes.

d'où

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{n}}{\partial t}(\tilde{v}, t) = & K_0 n_0 v_0 \int_0^{\tilde{v}} \tilde{u} \tilde{n}(\tilde{u}, t) \tilde{n}(\tilde{v} - \tilde{u}, t) d\tilde{u} \\ & - \tilde{n}(\tilde{v}, t) K_0 n_0 v_0 [\tilde{M}_1(t) + \tilde{v} \tilde{M}_0(t)] - \sigma_0 \frac{\partial(\tilde{v} \tilde{n})}{\partial \tilde{v}} \end{aligned} \quad (3.269)$$

Les temps caractéristique de coagulation et de condensation sont respectivement :

$$\tau_c = \frac{1}{K_0 n_0 v_0}, \quad \tau_d = \frac{1}{\sigma_0} \quad (3.270)$$

On introduit le temps $\tilde{t}$ adimensionné par τ_c :

$$\frac{\partial \tilde{n}}{\partial \tilde{t}}(\tilde{v}, \tilde{t}) = \int_0^{\tilde{v}} \tilde{u} \tilde{n}(\tilde{u}, \tilde{t}) \tilde{n}(\tilde{v} - \tilde{u}, \tilde{t}) d\tilde{u} - \tilde{n}(\tilde{v}, \tilde{t}) [\tilde{M}_1(\tilde{t}) + \tilde{v} \tilde{M}_0(\tilde{t})] - \Lambda \frac{\partial(\tilde{v} \tilde{n})}{\partial \tilde{v}} \quad (3.271)$$

avec $\Lambda = \tau_c / \tau_d$. Pour simplifier l'écriture on réécrit l'équation (3.271) sans la notation $\tilde{a}$ du symbole a :

$$\frac{\partial n}{\partial t}(v, t) = \int_0^v u n(u, t) n(v - u, t) du - n(v, t) [M_1(t) + v M_0(t)] - \Lambda \frac{\partial(vn)}{\partial v} \quad (3.272)$$

Par ailleurs les moments M_0 et M_1 vérifient

$$\frac{dM_1}{dt}(t) = \Lambda M_1(t), \quad \frac{dM_0}{dt}(t) = -M_0(t) M_1(t) \quad (3.273)$$

soit

$$M_1(t) = \exp(\Lambda t), \quad M_0(t) = \exp\left(\frac{1}{\Lambda}[1 - e^{\Lambda t}]\right) \quad (3.274)$$

La transformée de Laplace de l'équation (3.272) aboutit à :

$$\frac{\partial \bar{n}}{\partial t}(s, t) = -\frac{\partial \bar{n}}{\partial s} \bar{n}(s, t) - \bar{n}(s, t) M_1(t) + \frac{\partial \bar{n}}{\partial s} M_0(t) + \Lambda s \frac{\partial \bar{n}}{\partial s} \quad (3.275)$$

C'est une équation de forme hyperbolique qu'il est possible de résoudre par la méthode des courbes caractéristiques, la solution initiale étant connue en tout point :

$$\bar{n}_0(s) = \frac{1}{s + 1} \quad (3.276)$$

Pour le détail complet des calculs nous nous référons à [60]. Tout calcul fait, la solution de l'équation (3.247) est

$$\boxed{n(v, t) = n_0 \frac{M_0}{v \sqrt{1 - M_0}} \exp\left(-a \frac{v}{v_0}\right) I_1\left(b \frac{v}{v_0}\right), \quad a = \frac{2 - M_0}{M_1}, \quad b = 2 \frac{\sqrt{1 - M_0}}{M_1}} \quad (3.277)$$

où $x \mapsto I_1(x)$ est la fonction de Bessel modifiée de premier type et d'ordre 1 :

$$I_1(x) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k (x/2)^{2k+1}}{k!(k+1)!} \quad (3.278)$$

Remarques

Lorsque t tend vers 0, la fonction de Bessel se réduit à

$$x \ll 1, \quad I_1(x) \sim \frac{x}{2} \quad (3.279)$$

de sorte que l'on retrouve bien la solution initiale $v \mapsto \exp(-v)$. D'un autre côté lorsque v tend vers l'infini, la fonction de Bessel devient équivalente à :

$$x \gg 1, \quad I_1(x) \simeq \frac{e^x}{\sqrt{2\pi x}} \quad (3.280)$$

de sorte que la queue de distribution est exponentiellement décroissante.

De ce cas on peut déduire la coagulation linéaire seule en posant $M_1(t) = 1$ dans (3.277), l'expression du moment d'ordre 0 se réduit alors à $M_0(t) = \exp(-t)$.

3.4.4 Coagulation et condensation constantes

Dans ce cas l'équation (3.247) se simplifie en

$$\frac{\partial n}{\partial t}(v, t) = \frac{K_0}{2} \int_0^v n(u, t) n(v-u, t) du - K_0 n(v, t) M_0(t) - \sigma_0 \frac{\partial n}{\partial v} \quad (3.281)$$

Afin de faciliter la lecture, on définit les valeurs non dimensionnées :

$$n = \frac{n_0}{v_0} \tilde{n}, \quad v = v_0 \tilde{v}, \quad M_1(t) = n_0 v_0 \tilde{M}_1(t), \quad M_0(t) = n_0 \tilde{M}_0(t) \quad (3.282)$$

d'où

$$\frac{\partial \tilde{n}}{\partial t}(\tilde{v}, t) = K_0 n_0 \left[\frac{1}{2} \int_0^{\tilde{v}} \tilde{n}(\tilde{u}, t) \tilde{n}(\tilde{v} - \tilde{u}, t) d\tilde{u} - \tilde{n}(\tilde{v}, t) \tilde{M}_0(t) \right] - \frac{\sigma_0}{v_0} \frac{\partial \tilde{n}}{\partial \tilde{v}} \quad (3.283)$$

On définit les temps caractéristiques de coagulation et de condensation :

$$\tau_c = \frac{1}{K_0 n_0}, \quad \tau_d = \frac{v_0}{\sigma_0} \quad (3.284)$$

On introduit le temps $\tilde{t}$ adimensionné par τ_c :

$$\frac{\partial \tilde{n}}{\partial \tilde{t}}(\tilde{v}, \tilde{t}) = \frac{1}{2} \int_0^{\tilde{v}} \tilde{n}(\tilde{u}, \tilde{t}) \tilde{n}(\tilde{v} - \tilde{u}, \tilde{t}) d\tilde{u} - \tilde{n}(\tilde{v}, \tilde{t}) \tilde{M}_0(\tilde{t}) - \Lambda \frac{\partial \tilde{n}}{\partial \tilde{v}} \quad (3.285)$$

avec Λ défini comme précédemment. Pour simplifier l'écriture on réécrit l'équation (3.285) sans la notation $\tilde{a}$ du symbole a :

$$\frac{\partial n}{\partial t}(v, t) = \frac{1}{2} \int_0^v n(u, t) n(v - u, t) du - n(v, t) M_0(t) - \Lambda \frac{\partial n}{\partial v} \quad (3.286)$$

Par ailleurs les moments M_0 et M_1 vérifient

$$\frac{dM_0}{dt}(t) = -\frac{(M_0)^2}{2}, \quad \frac{dM_1}{dt}(t) = \Lambda M_0(t) \quad (3.287)$$

soit

$$M_0(t) = \frac{2}{2+t}, \quad M_1(t) = 1 - 2\Lambda \ln\left(\frac{2}{2+t}\right) \quad (3.288)$$

La transformée de Laplace de (3.286) aboutit à :

$$\frac{\partial \bar{n}}{\partial t}(s, t) + (M_0(t) + \Lambda s) \bar{n}(s, t) = \frac{1}{2} \bar{n}^2(s, t), \quad \bar{n}_0(s) = \frac{1}{s+1} \quad (3.289)$$

Cette équation admet une solution analytique complexe, qui ne peut malheureusement pas être inversée. Des approximations permettent cependant d'aboutir à un résultat partiel ([60]) valable pour la queue de distribution :

$$\boxed{\frac{v}{v_0} \geq \Lambda(1 + \frac{t}{\tau_c}), \quad n(v, t) \simeq \frac{n_0}{v_0} \frac{(M_0)^2}{M_1 + \Lambda(M_0 - 1)} \exp\left(-\frac{\frac{v}{v_0} M_0 + \Lambda(M_0 - 1)}{M_1 + \Lambda(M_0 - 1)}\right)} \quad (3.290)$$

Remarques

La condensation constante signifie qu'à tout instant t donné, il n'y a plus d'aérosols en dessous de la taille $\sigma_0 t$. La distribution numérique d'aérosols est donc nulle en dessous de cette taille, mais nécessairement strictement positive en dessus du fait de la densité initiale. Cette discontinuité en $\sigma_0 t$ explique que la distribution ne puisse pas être représentée par des fonctions analytiques.

3.4.5 Coagulation quadratique

L'intérêt de la coagulation quadratique est ici d'illustrer une méthode de recherche différente ainsi qu'un cas de coagulation pour lequel apparaît le phénomène de perte de masse, évoqué en section 3.3.1.

Dans ce cas, l'équation (3.247) se réduit suivant :

$$\frac{\partial n}{\partial t}(v, t) = \frac{K_0}{2} \int_0^v u(v-u)n(u, t)n(v-u, t) du - K_0 v n(v, t) M_1(t) \quad (3.291)$$

dans laquelle le moment d'ordre 1 dépend a priori du temps, car les équations de coagulation ne conserve pas la masse pour un noyau quadratique.

Afin de faciliter la lecture, on définit les valeurs non dimensionnées :

$$n = \frac{n_0}{v_0} \tilde{n} , \quad v = v_0 \tilde{v} , \quad M_1(t) = n_0 v_0 \tilde{M}_1(t) , \quad M_0(t) = n_0 \tilde{M}_0(t) \quad (3.292)$$

d'où

$$\frac{\partial \tilde{n}}{\partial t}(\tilde{v}, t) = K_0 n_0 (v_0)^2 \left[\frac{1}{2} \int_0^{\tilde{v}} \tilde{u}(\tilde{v} - \tilde{u}) \tilde{n}(\tilde{u}, t) \tilde{n}(\tilde{v} - \tilde{u}, t) d\tilde{u} - \tilde{n}(\tilde{v}, t) \tilde{M}_1(t) \right] \quad (3.293)$$

On définit le temps caractéristique et le temps non dimensionné :

$$\tau_c = \frac{1}{K_0 n_0 (v_0)^2} , \quad \tilde{t} = \frac{t}{\tau_c} \quad (3.294)$$

d'où

$$\frac{\partial \tilde{n}}{\partial \tilde{t}}(\tilde{v}, \tilde{t}) = \frac{1}{2} \int_0^{\tilde{v}} \tilde{u}(\tilde{v} - \tilde{u}) \tilde{n}(\tilde{u}, \tilde{t}) \tilde{n}(\tilde{v} - \tilde{u}, \tilde{t}) d\tilde{u} - \tilde{v} \tilde{n}(\tilde{v}, \tilde{t}) \tilde{M}_1(\tilde{t}) \quad (3.295)$$

On réécrit l'équation (3.295) sans la notation $\tilde{a}$ de a :

$$\frac{\partial n}{\partial t}(v, t) = \underbrace{\frac{1}{2} \int_0^v u(v-u)n(u, t)n(v-u, t) du}_G - \underbrace{v n(v, t) M_1(t)}_P \quad (3.296)$$

La transformée de Laplace de cette équation conduit à

$$\frac{\partial \bar{n}}{\partial t}(s, t) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \bar{n}}{\partial s} \right)^2 + \frac{\partial \bar{n}}{\partial s} M_1(t) , \quad M_1(t) = -\frac{\partial \bar{n}}{\partial s}(0, t) \quad (3.297)$$

qui n'est pas intégrable à ma connaissance, d'autant plus que l'expression de M_1 n'est pas connue.

Une autre possibilité consiste alors à chercher les solutions de (3.296) sous la forme

$$n(v, t) = \left(\sum_{k=0}^{\infty} a_k(t) v^k \right) e^{-b(t)v} \quad (3.298)$$

où a et b sont des fonctions vérifiant d'après les conditions initiales :

$$a_0(0) = 1 , \quad k > 1 \Rightarrow a_k(0) = 0 , \quad b(0) = 1 \quad (3.299)$$

En introduisant cette expression dans l'équation (3.296) on obtient

– pour la dérivée partielle en temps :

$$\frac{\partial n}{\partial t}(v, t) = e^{-b(t)v} \sum_{k=0}^{\infty} \left(\dot{a}_k(t) - \dot{b}(t)a_{k-1}(t) \right) v^k \quad (3.300)$$

en posant $a_k(t) = 0$ si $k < 0$.

– pour le gain de coagulation

$$\begin{aligned} G &= \frac{1}{2} e^{-b(t)v} \sum_{i,j=0}^{\infty} a_i(t) a_j(t) \int_0^v u^{i+1} (v-u)^{j+1} du \\ &= \frac{1}{2} e^{-b(t)v} \sum_{i,j=0}^{\infty} a_i(t) a_j(t) v^{i+j+3} \underbrace{\int_0^1 u^{i+1} (1-u)^{j+1} du}_{=i!j!} \\ &= \frac{1}{2} e^{-b(t)v} \sum_{k=3}^{\infty} \left(\sum_{i+j=k-3} i!j! a_i(t) a_j(t) \right) v^k \end{aligned} \quad (3.301)$$

– et le pour terme de perte :

$$P = vn(v, t) M_1(t) = \left(\sum_{k=1}^{\infty} M_1(t) a_{k-1}(t) v^k \right) e^{-b(t)v} \quad (3.302)$$

Une fois ces termes introduits dans l'équation (3.296), l'exponentielle e^{-bv} se simplifie, de sorte que (3.296) se réduit alors en une série d'équations différentielles, une pour chaque puissance de v :

$$\dot{a}_0 = 0 \quad (3.303)$$

$$\dot{a}_1 - \dot{b}a_0 = -M_1(t)a_0 \quad (3.304)$$

$$\dot{a}_2 - \dot{b}a_1 = -M_1(t)a_1 \quad (3.305)$$

$$\dot{a}_3 - \dot{b}a_2 = \frac{1}{2}(a_0)^2(t) - M_1(t)a_2 \quad (3.306)$$

$$\dots \quad (3.307)$$

$$\dot{a}_k - \dot{b}a_{k-1} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k-3} i!j! a_i(t) a_j(t) - M_1(t)a_{k-1} \quad (3.308)$$

On se place dans le cas où le phénomène de gélification (cf. sous-section 3.3.1.3) n'est pas encore apparu, i.e. $t < 1$. La masse totale M_1 est donc constante et égale à l'unité (car adimensionnée). On fait par ailleurs l'hypothèse que $\dot{b} = 1$. La résolution des équations (3.303) aboutit alors à ([79]) :

$$\boxed{n(v, t) = e^{-(1+t)v} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\eta^k}{(k+1)!(2k+1)!}, \quad \eta = tv^3} \quad (3.309)$$

valable pour $t < 1$.

3.4.6 Quelques simulations

On rassemble ici les principales solutions analytiques obtenues :

– *Coagulation et condensation constantes*

$$\frac{v}{v_0} \geq 1 + \frac{t}{\tau_c}, \quad n(v, t) \simeq \frac{n_0}{v_0} \frac{(M_0)^2}{M_1 + \Lambda(M_0 - 1)} \exp\left(-\frac{\frac{v}{v_0} M_0 + \Lambda(M_0 - 1)}{M_1 + \Lambda(M_0 - 1)}\right) \quad (3.310)$$

– *Coagulation constante et condensation linéaire*

$$n(v, t) = \frac{n_0}{v_0} \frac{(M_0)^2}{M_1} \exp\left(-\frac{v}{v_0} \frac{M_0}{M_1}\right) \quad (3.311)$$

– *Coagulation et condensation linéaires*

$$n(v, t) = n_0 \frac{M_0}{v \sqrt{1 - M_0}} \exp\left[-\frac{2 - M_0}{M_1} \frac{v}{v_0}\right] I_1\left[\frac{\sqrt{1 - M_0}}{M_1} \frac{v}{v_0}\right] \quad (3.312)$$

La complexité de ces solutions (et pour des noyaux de forme simple) laisse deviner la quasi-impossibilité d'obtenir des solutions exactes pour des noyaux plus réalistes. Les méthodes de résolution stochastiques, développées au chapitre 5, sont une alternative pour obtenir des solutions de référence plus réalistes.

Néanmoins ces cas “académiques” permettrons la validation numérique des différentes algorithmes présentés dans la partie suivante. Voici quelques exemples de simulation.

La distribution numérique initiale est une densité exponentiellement décroissante (3.254), de nombre total $n_0 = 10^{12} \text{ \#aero.m}^{-3}$ et de volume moyen v_0 correspondant à un diamètre de $0.01 \mu\text{m}$.

Les figures suivantes représentent la densité volumique, c'est-à-dire $v \mapsto vn(v, t)$. Le temps caractéristique de la coagulation et de la condensation sont choisis égaux à 3000 secondes. La durée de simulation est de 1500 secondes.

La figure 3.24 montre les différents cas de couplage, la coagulation linéaire a pour effet de diffuser la masse d'aérosols vers les plus grandes tailles, du fait que le noyau de coagulation linéaire augmente avec la taille. La condensation constante produit une discontinuité. La condensation linéaire déplace sensiblement la distribution d'aérosols vers les plus grandes tailles.

Les figures 3.25 et 3.26 mettent en relief l'effet de la condensation. On note que la différence entre la coagulation constante seule et la coagulation constante avec condensation linéaire est une simple translation de la distribution.

La figure 3.27 représente les différents types de coagulation seule, dont la coagulation quadratique. Cette dernière est celle qui fait le moins évoluer le

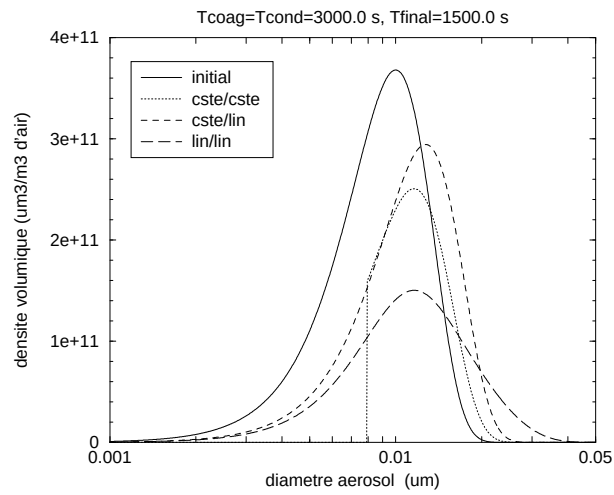


FIG. 3.24: Coagulation/condensation couplées

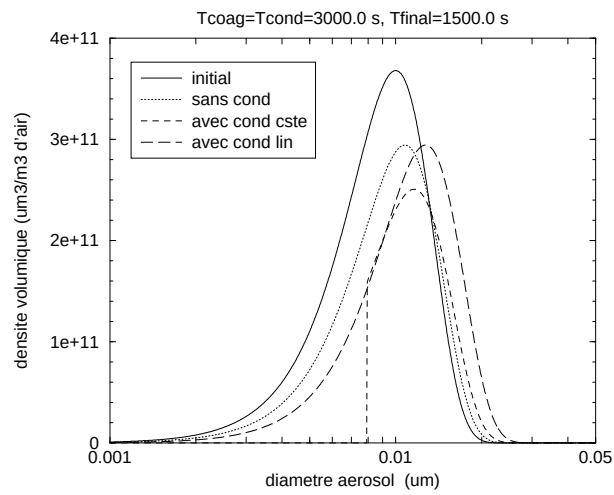


FIG. 3.25: Coagulation constante avec ou sans condensation

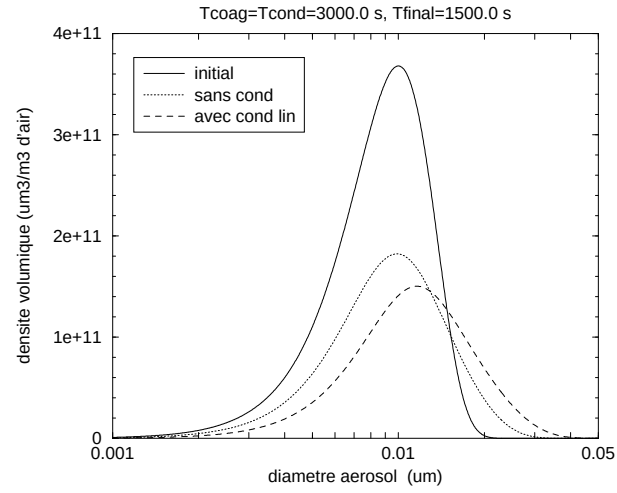


FIG. 3.26: Coagulation linéaire avec ou sans condensation

volume moyen des aérosols (pic le plus à gauche). La queue de distribution se soulève néanmoins du fait que le noyau de coagulation augmente avec la taille.

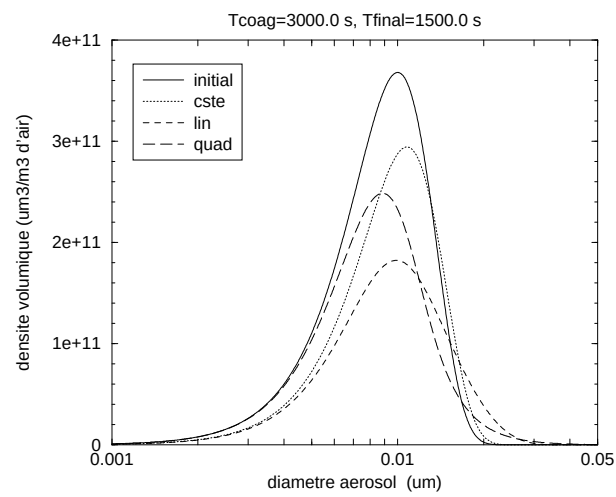


FIG. 3.27: Différents types de coagulation

Partie II

Solutions numériques de la GDE

Chapitre 4

Synthèse des méthodes numériques utilisées

Résumé

Dans ce chapitre je reprends brièvement le système d'équations de la GDE que je souhaite résoudre. J'en expose les principales difficultés numériques, et présente une synthèse des approches numériques utilisées.

Sommaire

4.1	Les difficultés	115
4.2	Les différentes méthodes	116
4.3	Approches multi-modales	117
4.3.1	Principes	117
4.3.2	Exemples	119
4.4	Echelle logarithmique	120

Voici les équations de la GDE sous leur forme habituellement rencontrée, et que nous souhaitons résoudre. Les hypothèses de ce modèle seront plus amplement détaillées dans la partie III.

– Distribution numérique d'aérosols :

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t}(m, t) = & \mathbf{E}(m \geq 2m_0) \frac{1}{2} \int_{m_0}^{m-m_0} K(u, m-u) n(u, t) n(m-u, t) du \\ & - n(m, t) \int_{m_0}^{\infty} K(m, u) n(u, t) du - \frac{\partial(I_0 n)}{\partial m} \end{aligned} \quad (4.1)$$

– Distribution massique d'aérosols pour chaque composant X_i :

$$\begin{aligned} \frac{\partial q_i}{\partial t}(m, t) = & \mathbf{E}(m \geq 2m_0) \int_{m_0}^{m-m_0} K(u, m-u) q_i(u, t) n(m-u, t) du \\ & - q_i(m, t) \int_{m_0}^{\infty} K(m, u) n(u, t) du \\ & - \frac{\partial(I_0 q_i)}{\partial m} + I_i(m_1, \dots, m_{n_c}, t) n(m, t) \end{aligned} \quad (4.2)$$

– Concentration gazeuse en composant semi-volatile X_i :

$$\frac{\partial c_i^g}{\partial t} = -m_i(m_0, t) J_0(t) - \int_{m_0}^{\infty} (I_i n)(m, t) dm \quad (4.3)$$

– Conservation de la masse en X_i :

$$\int_{m_0}^{\infty} q_i(m, t) dm + c_i^g \triangleq K_i \quad (4.4)$$

– Conditions aux limites en m_0 :

$$(I_0 n)(m_0, t) = J_0(t), \quad (I_0 q_i)(m_0, t) = m_i(m_0, t) J_0(t) \quad (4.5)$$

Le composant X_i fait désormais référence à une famille d'espèce chimique. Par exemple la famille des nitrates regroupe tous les états physico-chimiques dans lequel peut se trouver le nitrate (liquide, solide ou ionisé). Comme la chimie interne de l'aérosol conserve la masse totale en X_i , le terme χ_i n'apparaît plus dans l'équation (4.4). De même la masse totale K_i en X_i du système gaz/aérosols est conservée.

La répartition de chaque espèce chimique X_i entre ses différents états est déterminée par l'équilibre Thermodynamique, $\chi_i \simeq 0$.

On note n_e le nombre des familles d'espèces chimiques. Parmi elles l'eau tient une place à part. Du fait de sa relative abondance dans l'atmosphère, l'équilibre de l'eau entre le gaz et les aérosols est atteint plus rapidement que les autres espèces chimiques, $I_{H_2O} \simeq 0$. L'eau n'est donc pas résolue par une équation (4.4) mais par l'équilibre thermodynamique (relation ZSR). Une conséquence est que la masse m de l'aérosol désigne à présent sa masse *sèche* uniquement, de même la vitesse de grossissement I_0 ne tient plus compte du transfert de masse en eau.

4.1 Les difficultés

Les difficultés numériques des équations (4.1) et (4.2) tiennent tout d'abord à la disparité des ordres de grandeur. Le diamètre des aérosols s'étale de quelques nanomètres à plusieurs micromètres. Les temps caractéristiques sont aussi dispersés sur plusieurs ordres de grandeur suivant les processus et le diamètre de l'aérosol, comme le montre la figure 4.1.

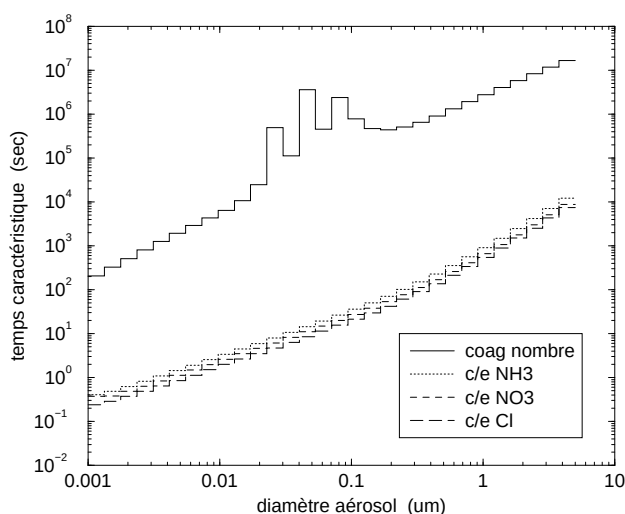


FIG. 4.1: Les différents temps caractéristiques

La difficulté vient aussi de la nature des équations. La coagulation est une équation de type intégral-différentielle, qui se prête bien aux méthodes d'éléments finis. Par contre la condensation/évaporation revient à une équation d'advection sur le spectre de masse d'aérosols, habituellement résolue par la méthode des volumes finis.

Les processus de la dynamique des aérosols font donc appel à des méthodes numériques différentes. Les processus peuvent être résolus de manière

couplés, ce qui oblige à utiliser la même méthode numérique pour chaque processus, ou découplés, ce qui permet d'utiliser une méthode appropriée à chaque processus mais introduit une erreur de *splitting*.

A ces difficultés s'ajoute enfin le fort couplage des équations (4.1) et (4.2) par l'intermédiaire de la composition de l'aérosol. En effet la vitesse de grossissement des aérosols I_0 , définie comme la somme des transferts de masse,

$$I_0 = \sum_{i=1}^{n_e} I_i(m_1, \dots, m_{n_e}, t), \quad m_i = \frac{q_i}{n} \quad (4.6)$$

varie non linéairement avec la composition de l'aérosol. Ce fort couplage peut nécessiter l'emploi de méthodes de calcul implicites.

4.2 Les différentes méthodes

Dans la littérature les premières méthodes rencontrées cherchent à résoudre la GDE de manière couplée, soit par une méthode d'éléments finis ([80]), connue aussi sous le nom de *résidus pondérés* soit par une approche sectionnelle. Tout d'abord développée pour la coagulation ([81]), cette dernière approche a été étendue à l'ensemble de la GDE ([82, 83, 67]). Néanmoins celle-ci présente un inconvénient : les densités numériques et massiques ne sont pas continues aux bornes de chaque section, ce qui engendre de la diffusion numérique ([45]).

Afin de pallier à cet inconvénient, une méthode sectionnelle de type lagrangienne, i.e. pour laquelle les sections, ou *boîtes*, évoluent librement sur le spectre d'aérosols en fonction du grossissement des aérosols, a été développée ([84]). Mais cette dernière approche se limite à la condensation/évaporation, l'approche sectionnelle pour la coagulation étant perfectionnée à part ([85, 46, 79]). En effet l'approche lagrangienne, si elle évite la diffusion numérique, n'est pas compatible avec le traitement nécessairement eulérien de la coagulation.

Pour conserver l'avantage de l'approche lagrangienne en résolution couplée, une méthode *hybride* a été développée ([86]). Celle-ci consiste à garder une grille fixe eulérienne, mais uniquement pour la masse non volatile des aérosols (*core*), la masse volatile évoluant librement sur cette grille. A noter que toute approche lagrangienne suppose à un moment de reprojeter les sections sur une grille fixe, pour pouvoir être incorporée dans un modèle de dispersion 3D. Cette reprojektion introduit une erreur numérique, analogue à la diffusion numérique.

La diffusion numérique de la condensation/évaporation en eulérien est

principalement dûe à une mauvaise représentation de la densité à l'intérieur de chaque section, et au fort gradient de la vitesse de grossissement. Des méthodes de calcul semi-lagrangien des flux, initialement développées pour réduire la diffusion numérique des équations de dispersion ([87, 88, 89]), ont été adaptées à la condensation/évaporation des aérosols ([90, 91]).

Diverses autres méthodes d'éléments finis ont été exposées ([92, 93]). Bien que celles-ci permettent une résolution couplée et bénéficient par ailleurs de propriétés de convergence, elles n'ont pas à ma connaissance été utilisées dans des modèles 3D.

La coagulation, quant à elle, a fait l'objet du développement de méthodes de type stochastique ([94, 95, 96]). Les avantages de l'approche stochastique sont l'absence de diffusion numérique et une convergence assurée par la théorie des processus stochastiques. Mais son désavantage est clairement son coût calcul. Aussi n'est-elle pas employée dans les modèles 3D, mais elle permet d'obtenir des solutions de référence.

Une étude comparative des différentes méthodes peut être trouvée dans [97]. Dans la suite de cette partie je présente les méthodes développées au cours de ma thèse.

4.3 Approches multi-modales

Au cours de ma thèse je ne me suis pas intéressé aux modèles modaux. En effet ceux-ci ne permettent pas de suivre la distribution d'aérosols de façon résolue en taille. Néanmoins l'on rencontre souvent ces modèles dans le cadre des aérosols atmosphériques ([98, 99, 100]) car leur avantage est de réduire les équations de la GDE à un petit nombre d'inconnues comparé aux méthodes résolues en taille.

Je présente ici brièvement les bases de cette approche, tirées du modèle MAM ([101]) développé au sein du CEREAS.

4.3.1 Principes

Les approches multimodales consistent à rechercher les solutions des équations de la GDE (2.25, 2.26) sous la forme d'une somme de distributions lognormales. C'est-à-dire que la distribution numérique est donnée par rapport au logarithme du diamètre des aérosols :

$$n(\ln d_p) d \ln d_p = n(m, t) dm \implies n(\ln d_p) = \frac{m}{3} n(m, t) \quad (4.7)$$

et projetée (figure 4.2) sur l'espace des fonctions gaussiennes Φ_j , appelées *modes* :

$$\Phi_j(\ln d_p) = \frac{N_t^j}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma_g^j} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln d_p - \ln d_g^j}{\ln \sigma_g^j} \right)^2 \right] \quad (4.8)$$

dans laquelle N_t^j est la concentration totale d'aérosols du mode j , d_g^j son diamètre moyen géométrique (*geometric mean diameter*), et σ_g^j l'écart-type moyen géométrique (*geometric standard deviation*).

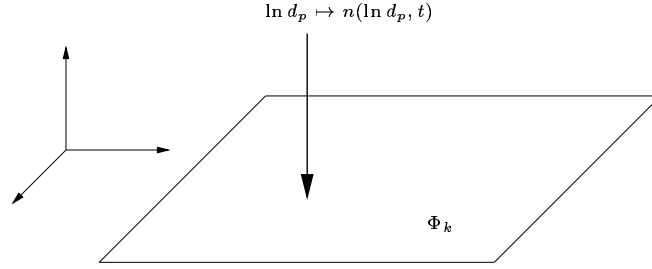


FIG. 4.2: Projection sur l'espace des fonctions lognormales.

Le plus souvent trois modes sont utilisés : un mode de nucléation centré sur les plus petites particules, un mode de condensation (*accumulation mode*) et un troisième mode représentant les plus gros aérosols (*coarse mode*), si bien que la densité numérique d'aérosols (4.7) est approchée par :

$$n(\ln d_p) \simeq \sum_{j=1}^3 \frac{N_t^j}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma_g^j} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln d_p - \ln d_g^j}{\ln \sigma_g^j} \right)^2 \right] \quad (4.9)$$

La densité d'aérosols est ainsi entièrement connue d'après neuf paramètres, trois pour chaque mode. Les paramètres d'un mode j peuvent être reliés à ces moments M_k^j , définis par

$$M_k^j(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} (d_p)^k \Phi_j(\ln d_p, t) dd_p \quad (4.10)$$

et pouvant se calculer analytiquement selon

$$M_k^j = N(d_g^j)^k \exp \left(\frac{k^2}{2} \ln^2 \sigma_g^j \right) \quad (4.11)$$

On obtient alors les relations entre modes et paramètres :

$$N = M_0, \quad d_g = \left(\frac{(M_3)^4}{M_6(M_0)^3} \right)^{\frac{1}{6}}, \quad \sigma_g = \exp \left[\frac{1}{9} \ln \left(\frac{M_0 M_6}{(M_3)^2} \right) \right] \quad (4.12)$$

mode	nucleation	accumulation	coarse
LAND			
$N (\#.cm^{-3})$	13641	5312	1.07
$r_g (\mu m)$	0.0075	0.038	0.51
σ_g	1.7	2.0	2.16
URBAN			
$N (\#.cm^{-3})$	111572.	31269.	2.33
$r_g (\mu m)$	0.007	0.027	0.43
σ_g	1.8	2.16	2.21
MARINE			
$N (\#.cm^{-3})$	347.	215.	4.09
$r_g (\mu m)$	0.0308	0.120	0.484
σ_g	1.47	1.40	1.87

TAB. 4.1: Paramètres log-normaux pour différents types d'aérosols (données EUROTRAC)

En introduisant l'expression trimodale (4.9) de la densité dans les équations de la GDE (2.25,2.26), on obtient des équations pour chaque moment. On se réfère à [101] pour une description détaillée.

4.3.2 Exemples

Citons dans le tableau 4.1 quelques valeurs typiques des paramètres des lognormales pour différents types d'aérosols.

Les figures 4.3 et 4.4 représentent respectivement les distributions numérique et massique trimodales à partir des données du tableau 4.1.

Les modes de nucléation sont prépondérants pour la distribution numérique, le mode des grosses particules n'étant pas visible. Par contre celui-ci forme une part non négligeable de la répartition en masse des aérosols.

Les paramètres de chaque mode sont obtenues à partir des observations. Un appareil (*low pressure impactor*) mesure la concentration d'aérosols sur P plages de diamètres d'aérosols. Si N^i est la concentration d'aérosols dans la $i^{\text{ème}}$ plage, le diamètre moyen géométrique est calculé par :

$$\ln d_g = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^P N^i \ln d^i, \quad N = \sum_{i=1}^P N^i \quad (4.13)$$

avec d^i le diamètre typique de la $i^{\text{ème}}$ plage, et l'écart-type moyen géométrique

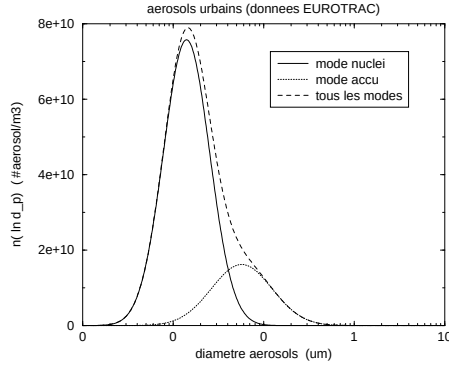


FIG. 4.3: Distribution numérique.

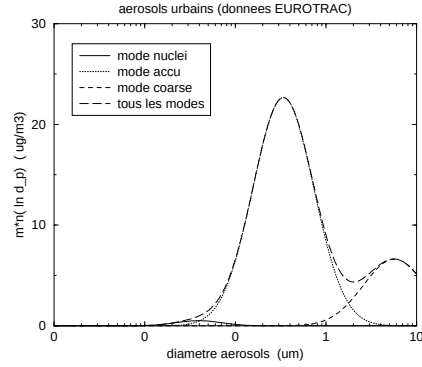


FIG. 4.4: Distribution massique.

par :

$$\ln(\sigma_g) = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^P N^i (\ln d^i - \ln d_g)^2} \quad (4.14)$$

Pourquoi les distributions d'aérosols sont-elles assez proches de la forme multimodale ? Des essais d'explications ont été avancés pour la distribution atmosphérique de l'acide sulfurique ([102]) et pour les distributions d'aérosols intérieures ([103]), i.e. à l'intérieur des bâtiments.

Cette approche réduit à au plus neuf le nombre d'équations à résoudre, mais la distribution n'est alors plus résolue en taille.

Par ailleurs aucun résultat ne permet d'affirmer que la distribution modale reste de forme modale par coagulation, condensation/évaporation et nucléation. Si cette forme n'est pas conservée au travers de la GDE, alors la projection précédente n'a plus de sens.

De plus il n'existe à notre connaissance aucun résultat de convergence pour cette méthode, c'est-à-dire que l'ajout éventuel d'autres modes n'améliore pas nécessairement la précision.

4.4 Echelle logarithmique

La plupart des modèles de dispersion avec aérosols ([56, 104, 105]) utilisent une formulation logarithmique des équations de la GDE. C'est-à-dire que les équations (4.1) et (4.2) sont réécrites par rapport un logarithme de la masse sèche m de l'aérosol ou de son diamètre sec. Cette formulation réduit

le nombre d'ordres de grandeur et permet de mieux représenter les petits aérosols.

Je donne ici brièvement les équations par rapport au logarithme $x = \ln m$ de la masse sèche m d'un aérosol. Le passage à l'échelle logarithmique est détaillé en annexe B.

Les densités numériques et massiques par rapport à x sont respectivement définies par les égalités :

$$n(x, t) dx \triangleq n(m, t) dm, \quad q_i(x, t) dx \triangleq q_i(m, t) dm \quad (4.15)$$

soit

$$n(x, t) = mn(m, t), \quad q_i(x, t) = mq_i(m, t) \quad (4.16)$$

Les densités logarithmiques ont donc pour dimension :

$$[n(x, t)] = \frac{N_{\text{aer}}}{V_{\text{air}}}, \quad [q_i(x, t)] = \frac{M_{\text{aer}}}{V_{\text{air}}} \quad (4.17)$$

La densité numérique $n(x, t)$ s'exprime généralement en #aérosols. m^{-3} et les densités massiques $q_i(x, t)$ en $\mu g.m^{-3}$.

– Distribution numérique d'aérosols :

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t}(x, t) = & \mathbf{E}(x \geq \ln 2 + x_0) \int_{x_0}^{\tilde{x}} K(y, z) n(y, t) n(z, t) dy \\ & - n(x, t) \int_{x_0}^{\infty} K(x, y) n(y, t) dy - \frac{\partial(H_0 n)}{\partial x} \end{aligned} \quad (4.18)$$

– Distribution massique d'aérosols pour chaque composant X_i :

$$\begin{aligned} \frac{\partial q_i}{\partial t}(x, t) = & \mathbf{E}(x \geq \ln 2 + x_0) \int_{x_0}^{\tilde{x}} K(y, z) [q_i(y, t) n(z, t) + n(y, t) q_i(z, t)] dy \\ & - q_i(x, t) \int_{x_0}^{\infty} K(x, y) n(y, t) dy - \frac{\partial(H_0 q_i)}{\partial x} + (I_i n)(x, t) \end{aligned} \quad (4.19)$$

– Concentration gazeuse en composant semi-volatile X_i :

$$\frac{dc_i^g}{dt}(t) = -m_i(x_0, t) J_0(t) - \int_{x_0}^{\infty} (I_i n)(x, t) dx \quad (4.20)$$

– Conservation de la masse en X_i :

$$c_i^g(t) + \int_{x_0}^{\infty} q_i(x, t) dx = K_i \quad (4.21)$$

– Conditions aux limites en m_0 :

$$(H_0 n)(x_0, t) = J_0(t) , \quad (H_0 q_i)(x_0, t) = m_i(x_0, t) J_0(t) \quad (4.22)$$

où H_0 désigne la vitesse de grossissement logarithmique :

$$H_0 \triangleq \frac{I_0}{m} , \quad [H_0] = T^{-1} \quad (4.23)$$

exprimée en s^{-1} .

Chapitre 5

Résolution stochastique

Résumé

Les méthodes stochastiques ont déjà été employées pour résoudre l'équation de coagulation pour des processus complexes tels que polymérisation ou formation de gel. Lorsque le coût calcul n'est pas un critère, les méthodes stochastiques, qui ne souffrent pas des problèmes de diffusion et d'instabilités des méthodes déterministes, permettent d'obtenir des solutions de référence.

Ce chapitre reprend l'article "A stochastic approach for the numerical simulation of the General Dynamics Equation" ([7]), publié dans Journal of Computational Physics dans lequel les méthodes stochastiques sont étendues à la GDE des aérosols atmosphériques, afin d'obtenir une solution de référence dans le cas des processus couplés, pour lequel les méthodes déterministes restent difficiles à mettre en oeuvre.

Ces travaux ont par ailleurs fait l'objet d'actes de congrès suivants : APMS01 (Air Pollution Modelling and Simulation, France, Paris, Mars 2001), [106]; EAC01 (European Aerosol Conference, Allemagne, Leipzig, Septembre 2001), [107]; CFA01 (Congrès Français sur les Aérosols, France, Paris, Décembre 2001), [108].

Sommaire

5.1	General dynamics equation and mass flow for-	
	mulation	127
5.1.1	General dynamics equation	128
5.1.1.1	Aerosol size spectrum	128
5.1.1.2	Coagulation kernel	129
5.1.1.3	Condensation/evaporation kernel	129
5.1.1.4	Nucleation kernel	130

5.1.1.5	Deposition kernel	130
5.1.2	Principles and mass flow equation	131
5.2	Mass flow algorithm	132
5.2.1	Description of extended MFA	133
5.2.2	Initialization	134
5.2.3	Time step	134
5.2.4	Calculation of the state at t_{k+1}	135
5.2.4.1	Integration of coagulation	136
5.2.4.2	Integration of condensation/evaporation and deposition	136
5.2.4.3	Integration of nucleation	136
5.3	Some numerical tests	137
5.3.1	Numerical set up	137
5.3.2	Calculations of errors	139
5.3.3	Tests	140
5.3.3.1	Convergence characterization	140
5.3.3.2	Limiting cases	143
5.3.3.3	Realistic cases	146
5.4	Appendix	148
5.4.1	Mass Flow Equation	148
5.4.2	Calculation of λ_k	148

Abstract

We present in this article a stochastic algorithm based mainly on [95] and [96] applied to the integration of the General Dynamics Equation (GDE) for aerosols . This algorithm is validated by comparison with analytical solutions of the coagulation-condensation model and may provide an accurate reference solution in cases for which no analytical solution is available.

Keywords

Air Pollution Modeling, Atmospheric aerosols, coagulation, condensation, evaporation, nucleation, Aerosol Size Density, General Dynamics Equation, stochastic resolution, size-resolved methods.

Introduction

The gas phase pollution has been widely investigated ([1]) and numerous three dimensional models are available. The next step is now to take into account the atmospheric particulate matter. Aerosols may indeed have a strong impact on the atmospheric radiative balance, on the gas-phase concentrations (especially through the gas to particle conversion) and on man health.

Aerosol modeling in current 3D atmospheric Chemistry-Transport Models is usually made by appropriate parameterizations ([109]). Size-resolved models are however a key issue ([104]) since many properties of aerosols are deeply related to the size. It is also important to follow the aerosol size distribution (or density), let us note ASD, along time. The ASD evolution is modeled by the General Dynamics Equation (GDE) [1] which takes into account the physical processes of aerosols as coagulation, condensation/evaporation, nucleation and removal.

Some models already exist to solve this equation and we will distinguish the so-called *multi-modal models* for which an a priori form is chosen for the ASD and the *size resolved models* which directly solve the GDE with appropriate numerical schemes.

In multi-modal model the ASD is usually assumed to be a sum of log-normal densities, and the GDE is solved through the ASD moments. We refer for instance to [98] and [99]. The advantage of this method is a few number of parameters and a rather easy implementation. The limitation is however a possible lack of accuracy since the only first moments of the ASD have been preserved.

In size resolved methods the aerosol size spectrum is discretized into a finite number of bins and the GDE is solved within each bin, whatever the numerical scheme is. This kind of method can be performed in two different ways whether one solves each process separately or not.

Splitting is usually advocated in order to focus on each process separately. Coagulation is usually solved with “size binning” algorithms. We refer for instance to [46] and [79]. The drawbacks of this method are the lack of convergence results and the diffusion for large bins. Condensation/evaporation leads to an advection-equation for the ASD for which many algorithms have been developed ([90]).

Nevertheless splitting always introduces a “splitting error” and the aerosol size grid may be different for each process, which may imply some numerical difficulties.

With a *coupling* approach all physical processes are solved in the same time. This can be for instance performed by finite elements methods applied to the whole GDE [92, 45, 80].

However, the main drawbacks of the previous approaches are the lack of theoretical results proving the convergence of the numerical solution to the solution of the GDE. The GDE can be solved analytically for academic cases only and validation for such cases does not ensure a good behaviour in more realistic situations. The lack of reference solution has already been underlined for instance in [110]. Searching a numerical reference solution, not necessary for operational purposes, is therefore a key issue. Such reference solutions do not have necessary to be computationally efficient but highly accurate in order to be used in benchmarks of fast numerical methods as those listed above.

Stochastic methods are good candidates for this role. They have already been used to solve the Boltzmann equation ([111, 112]), and more recently to solve the coagulation equation ([113, 95, 96]). The key advantage of these methods is that they rely on a stochastic formulation of the GDE, which provides a basis for their validity. They are moreover rather easy to implement.

We propose in this article an extension of such approaches to the whole GDE for single component aerosols. The article is organized as follows : in the first section we briefly summarize the key features for the GDE and we present the mass flow formulation. We present our algorithm in the second section . Some numerical tests are summarized in the third section.

5.1 General dynamics equation and mass flow formulation

Notations and dimensions

In the following article the letters v and r will respectively always represent the volume and the radius of one physical aerosol¹, they are expressed respectively in μm^3 and μm . We will refer either to v or r as the “aerosol size”. We assume one single aerosol is completely described by its size.

The term *particle* will constantly refer to *numerical particle*, which is defined in part 5.1.2.

Air volumes are expressed in cm^3 , the aerosol concentration in air is then expressed in $\#aerosols.cm^{-3}$. As we consider in this article only single component aerosols, their specific mass is that of the chemical specie involved, independant of the aerosol size. Then dealing with volume or mass of aerosols is equivalent. In order to avoid confusion between volumes of different kinds, we will always talk about aerosol mass concentration although it is in fact the volume concentration expressed in $\mu m^3.cm^{-3}$.

The ASD describes the repartition of aerosol concentrations with respect to their size. This one is usually represented by a continuous density of concentration $n(v, t)$ so that $n(v, t) dv$ is the concentration of aerosols whose sizes range between v and $v + dv$ at time t . Then the dimension of $n(v, t)$ is $\#aerosols.cm^{-3}\mu m^{-3}$. Let us note $q(v, t)$ the aerosol mass density, which is merely derived from n by $q(v, t) = v n(v, t)$.

The relative densities will be noticed $\tilde{n}$ and $\tilde{q}$.

¹ v and r are related by $v = \frac{4}{3}\pi r^3 \Leftrightarrow r = \left(\frac{3v}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}}$

5.1.1 General dynamics equation

For a single component aerosol, the time evolution of n is then given by the following equation ([1]) :

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial n}{\partial t}(v, t) = & \underbrace{\frac{1}{2} \int_{v_0}^{v-v_0} K(u, v-u) n(u, t) n(v-u, t) du}_{\text{coagulation gain}} \\
 & - \underbrace{n(v, t) \int_{v_0}^{\infty} K(u, v) n(u, t) du}_{\text{coagulation loss}} \\
 & - \underbrace{\frac{\partial(I_0 n)}{\partial v}(v, t)}_{\text{condensation}} + \underbrace{\delta_{(v_0, v)} J_0(t)}_{\text{nucleation}} - \underbrace{R(v, t) n(v, t)}_{\text{deposition}}
 \end{aligned} \tag{5.1}$$

where $K(u, v)$, $I_0(v, t)$, $J_0(t)$ and $R(v, t)$ are respectively the coagulation, condensation/evaporation, nucleation and deposition kernels. The physical properties of each process is entirely described by their kernel expression. According to the previous notations $K(u, v)$ is in $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$, $I_0(v, t)$ in $\mu\text{m}^3 \text{s}^{-1}$, $J_0(t)$ in $\#\text{aerosols} \cdot \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ and $R(v, t)$ in s^{-1} .

5.1.1.1 Aerosol size spectrum

The smallest size v_0 is the aerosol size from which an aerosol becomes stable and begins to grow, it is then the nucleation size. The coagulation loss term implies an infinite integral, actually as large aerosols are finally removed from atmosphere by gravitational settling, ∞ can be replaced by the maximum $v_{\max}$ of aerosol size existing in the atmosphere.

Atmospheric aerosols radius usually range from $0.001 \mu\text{m}$ to $100 \mu\text{m}$, which makes the atmospheric aerosol Dynamics lie from the free molecular regime ($K_n \geq 10$)² to the continuous one ($K_n \leq 0.1$). Then expressions of various kernels have to take into account both regimes. The nucleation kernel is not concerned as this process does not influence already existing aerosols.

In parts 5.1.1.2 and 5.1.1.3 we derive the usual expressions of the coagulation and condensation/evaporation kernels in the continuous regime, their complete expressions are given in appendix A.

² K_n is the Knudsen number, ratio between the mean free path of air, λ_{air} and the particle radius, for average atmospheric conditions $\lambda_{\text{air}} = 0.0651 \mu\text{m}$

5.1.1.2 Coagulation kernel

The coagulation is mostly due to the Brownian activity ([10]), which may be written in the continuous regime for spheric aerosols of size u and v as :

$$K(u, v) = \frac{2k_b T}{3\mu_{air}} \left[2 + \left(\frac{u}{v} \right)^{\frac{1}{3}} + \left(\frac{v}{u} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (5.2)$$

where $k_b = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ is the Boltzmann's constant, μ_{air} the dynamic viscosity of air and T the air temperature.

That is to note the Brownian kernel can be considered in first approximation as a constant, indeed for equal size aerosols the coagulation kernel is reduced to

$$K(u, u) = \frac{8k_b T}{3\mu_{air}} \quad (5.3)$$

Therefore this constant is usually called the Brownian constant and is equal to $6.405 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ for average atmospheric conditions.

5.1.1.3 Condensation/evaporation kernel

The condensation/evaporation (c/e) process describes the relaxation to an equilibrium between aerosol and gas phases for one chemical species i . The equilibrium is usually achieved by a diffusion process between the bulk gas and the aerosol surface, the c/e kernel is then written for aerosol of size v in the continuous regime as [1] :

$$I_0(v, t) = \frac{4\pi D_i}{\rho_i} \left(\frac{3v}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} (C_i^\infty - C_i^{eq}) \quad (5.4)$$

where D_i is diffusion coefficient of species i in air and ρ_i its specific mass, independent of the particle size.

The difference between the mass concentration of i far from the particle, C_i^∞ , and the equilibrium mass concentration, C_i^{eq} , is the driving force for transport of i . The latter concentration results from the Thermodynamics equilibrium between the aerosol and the thin air layer surrounding its surface. Some models have been developed for multicomponents aerosols, as ISORROPIA ([19]), in order to compute C_i^{eq} .

Eq. (5.4) can be rewritten as

$$I_0(v, t) = \sigma_i(t) v^{\frac{1}{3}}, \quad \sigma_i(t) = \frac{4\pi D_i}{\rho_i} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} (C_i^\infty - C_i^{eq}) \quad (5.5)$$

ne recognizes the diffusion nature of the c/e process as $\sigma_i(t)$ has the dimension of a diffusion coefficient $\mu m^2 s^{-1}$.

Let us give an idea of the value of $\sigma_i(t)$ in the case where specie i is water : $D_i \simeq 2.19 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\rho_i = 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$, the water vapor saturation concentration in the atmosphere is usually $C_i^{eq} \simeq 17.3 \text{ g.m}^{-3}$ at 293 K.

In the case of effective condensation, we guess a vapor concentration $C_i^\infty = 2 C_i^{eq}$, then σ_i is approximately equal to $4.76 \cdot 10^3 \mu m^2 s^{-1}$ for pure water droplets.

Expression (5.4) of the condensation rate of i remains the same in the multicomponents case.

5.1.1.4 Nucleation kernel

Nucleation of vapor substances in the atmosphere can occur both homogeneously and heterogeneously, and may involve several chemical species as the well-known binary nucleation process $H_2O - H_2SO_4$.

Theoretical expressions for homogeneous nucleation can be derived from a kinetic approach ([61]). These expressions usually have the form :

$$J_0(t) = C \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_b T}\right) \quad (5.6)$$

where ΔG^* is the Gibbs free energy required to form a stable nucleus and C a constant depending mainly on vapor pressures of each chemical species. Some parametrizations of the nucleation rate are available in [72, 74].

5.1.1.5 Deposition kernel

Aerosols can be removed from atmosphere either by depositing on any ground surfaces (dry deposition), or by sticking to rain drops (wet scavenging). The impact of both processes are usually proportional to the ASD, therefore the expression of aerosol loss by deposition is written in the form :

$$\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{\text{dep}} = -R(v, t)n(v, t) \quad (5.7)$$

That is to note Eq. (5.7) describes a relaxation process where $\frac{1}{R(v, t)}$, time dimensioned, represents the life time in atmosphere of aerosols of size v .

When only dry deposition, $R(v, t)$ is expressed in term of a deposition velocity $V_d(v, t)$ [10] :

$$R(v, t) = \frac{V_d(v, t)}{\Delta z}, \quad V_d(v, t) = \frac{1}{R_a + R_b + R_a R_b V_s(v, t)} + V_s(v, t) \quad (5.8)$$

where Δz is the vertical reference height of the model.

The deposition velocity is usually ([1]) estimated via a resistance model where $V_s(v, t)$ is the sedimentation velocity of aerosols of size v , R_a is the aerodynamic resistance between the reference height and the ground, and R_b is the resistance to brownian diffusion in the laminar sublayer just above the surface.

5.1.2 Principles and mass flow equation

The coagulation process is quite difficult to modelize in terms of stochastic dynamics because of its non-linearity. Let us first briefly summarize the stochastic methods already developed for coagulation.

As the coagulation term is non-linear in the ASD $\tilde{q}$ (5.10), it would then be necessary to know the density $\tilde{q}$ to simulate exactly the coagulation process. But the density $\tilde{q}$ is precisely the quantity we want to compute.

The key idea to overcome this difficulty is that according to the law of large numbers, the density may be approximated by the empirical measure of a large number of particles. This leads to work with a large number of numerical particles and to replace $\tilde{q}$ by the empirical measure in the coagulation mechanism. In fact non-linearity is replaced by interactions between particles. As a consequence coagulation is treated accurately only if the number of numerical particles, let us note P , is large enough to ensure that the mean-field asymptotics holds.

Stochastic algorithms for coagulation mainly differ whether what is associated with one numerical particle.

To fix one's mind let us consider one numerical particle labeled by i . In [113] Lushnikov associates with this particle one physical aerosol of size y_i . The drawback of this method is that the number of particles decreases as coagulation makes the number of aerosol decrease, which is a strong limitation as coagulation converges in the limit of the number of particles going to infinity.

To avoid this problem Babovsky in [95], Wagner and Eibeck in [96] associate with the particle one unit mass of aerosols of size $y_i(t)$ at time t . Then the particle represents a number $\frac{1}{y_i(t)}$ of aerosols of size y_i at time t . As coagulation physically preserves the total aerosol mass, the number P of numerical particles remains constant. This kind of algorithm is then called "mass flow algorithm", let us note MFA.

The next step is to extend the MFA to condensation/evaporation, nucleation and removal. The total aerosol mass being now likely to vary, a first idea is to allow the number P of particle to vary along time ([106]), as this one is directly linked to the total aerosol mass in MFA. But P decreases with

evaporation and removal, which we would like to avoid for the same previous reasons.

In order to keep a particle number at least non decreasing, a second idea is to allow the unit mass of aerosols of each numerical particle to vary, let us note $\omega_i(t)$ this varying mass for the i^{th} particle at time t , in the previous MFA $\omega_i(t)$ was always equal to unity. The i^{th} particle now stands for a number $\frac{\omega_i(t)}{y_i(t)}$ of physical aerosols of size $y_i(t)$. The varying mass $\omega_i(t)$ is connected to the condensation/evaporation and removal processes, which no longer affect the number of numerical particles.

As the nucleation process is independent of already existing aerosols, it cannot be related to preexisting numerical particles, and has to be treated by creation of new numerical particles. Then P may increase by nucleation, which has no impact on the algorithm convergence.

The MFA is based on the aerosol relative mass density $\tilde{q}(v, t)$:

$$\tilde{q}(v, t) = \frac{q(v, t)}{Q_0} , \quad Q_0 = \int_{v_0}^{\infty} q_0(v) dv \quad (5.9)$$

From (5.1) one easily gets (calculations are reported in appendix B) :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{q}}{\partial t}(v, t) = & \int_{v_0}^{v-v_0} Q_0 \frac{K(u, v-u)}{v-u} \tilde{q}(u, t) \tilde{q}(v-u, t) du \\ & - \underbrace{\tilde{q}(v, t) \int_{v_0}^{\infty} Q_0 \frac{K(v, u)}{u} \tilde{q}(u, t) du}_{\text{non linear terms}} \\ & + \underbrace{\left(\frac{I_0(v, t)}{v} - R(v, t) \right) \tilde{q}(v, t)}_{\text{non conservative terms}} - \underbrace{\frac{\partial(I_0 \tilde{q})}{\partial v}(v, t)}_{\text{conservative term}} + \underbrace{\frac{v_0 J_0(t)}{Q_0} \delta_{(v_0, v)}}_{\text{creation term}} \end{aligned} \quad (5.10)$$

The three last terms on the right hand side of (5.10) can be given an exact probabilistic interpretation at the continuous time level. Let us underline that some kernels have been modified. The relevant kernels are now $Q_0 \frac{K(u, v)}{v}$ for coagulation, $\frac{I_0(v, t)}{v}$ for condensation/evaporation and $\frac{v_0 J_0(t)}{Q_0}$ for nucleation.

5.2 Mass flow algorithm

The common idea of stochastic algorithms is to make a large number of independent experiments (let us say MC) and to average over them. This is called the Monte-Carlo loop.

The state of the system within each experiment is represented at time t by the array of numerical particles $[(y_i^t, \omega_i^t), i = 1, \dots, P^t]$ where P^t is the number of numerical particles at time t .

The relative densities are approximated by the sum of Dirac ³ masses :

$$\tilde{n}(v, t) = \frac{1}{P^0} \sum_{i=1}^{P^t} \omega_i(t) \delta_{(y_i(t), v)}, \quad \tilde{q}(v, t) = \frac{1}{P^0} \sum_{i=1}^{P^t} \omega_i(t) \delta_{(y_i(t), v)} \quad (5.11)$$

Note that both relative densities are divided by the initial number of particles P_0 .

The aerosol size spectrum $[v_0, v_{\max}]$ is discretized in a finite number NB of regular bins $1 \leq l \leq NB$, $B_l = [v_l^-, v_l^+]$, $v_l^+ - v_l^- = \Delta v$, then the densities (5.11) are approximated by piecewise constant functions :

$$v \in B_l, \quad \tilde{n}(v, t) = \frac{1}{P^0} \sum_{i=1}^{P^t} \omega_i^t \delta_{(y_i^t \in B_l)}, \quad \tilde{q}(v, t) = \frac{1}{P^0} \sum_{i=1}^{P^t} \frac{\omega_i^t}{y_i^t} \delta_{(y_i^t \in B_l)} \quad (5.12)$$

The choice of $v_{\max}$ does not modify the algorithm, it depends only on the aerosol size spectrum that one wants to focus on.

In order to make the average over the MC experiments, one needs to conserve the aerosol concentration and mass in each bin l , which we respectively call N_l and Q_l . These two arrays are set to zero before the Monte Carlo loop but are not reinitialized during the Monte Carlo loop, on the contrary to (y_i, ω_i) .

5.2.1 Description of extended MFA

The extended MFA is then the following over a time period $[0, T]$:

- **0. Initial conditions.** $[(N_l, Q_l) = (0, 0), i = 1, \dots, P^0]$
- **1. Monte-Carlo loop.** ($1 \leq mc \leq MC$)
 - **a. Initialization :** Calculation of $[(y_i^0, \omega_i^0), i = 1, \dots, P^0]$
 - **b. Time loop :** $[0, T]$
 - **i. Calculation of a time step τ_k**
 - **ii. Integration of (5.10) from t_k to $t_{k+1} = t_k + \tau_k$:**
 - **Integration of coagulation :**

$$(y_i^k, \omega_i^k) \rightarrow (y_i^{k+\frac{1}{2}}, \omega_i^{k+\frac{1}{2}})$$
 - **Integration of c/e and deposition :**

$$(y_i^{k+\frac{1}{2}}, \omega_i^{k+\frac{1}{2}}) \rightarrow (y_i^{k+1}, \omega_i^{k+1})$$
 - **Integration of nucleation :** creation of J new particles

³ δ is the Kronecker symbol

- **iii. Removal of numerical particles :**
if $y_i^{k+1} \leq v_0$ then the i^{th} particle is removed.
- **c. Updating of concentration and mass densities :**
From $i = 1, \dots, P^T$ if $y_i^T \in B_l$ then $Q_l \leftarrow Q_l + \omega_i^T$ and $N_l \leftarrow N_l + \omega_i^T / y_i^T$
- **2. Averaging on the MC experiments .**
At the end of the Monte-Carlo loop, N_l and Q_l are averaged over the MC experiments : $N_l \leftarrow N_l \times \frac{Q_0}{P^0_{MC}}$ and $Q_l \leftarrow Q_l \times \frac{Q_0}{P^0_{MC}}$

The Mass Flow Algorithm is related to the appropriate choice of the sequence of discrete times (t_k) . The time step $\tau_k = t_{k+1} - t_k$ is computed on the basis of the kernels. The new state at time t_{k+1} is computed by taking into account in a sequential way coagulation, condensation/evaporation, deposition and nucleation. The order of the sequence has no impact on the algorithm's convergence.

We now give some details for each step.

5.2.2 Initialization

This step consists in calculating the initial state $[(y_i^0, \omega_i^0), i = 1, \dots, P^0]$ according to a given mass density $v \mapsto q_0(v)$.

The mass ω_i of each particle i is set to unity, $\forall i = 1, \dots, P^0$, $\omega_i^0 = 1$. The calculation of $[y_i^0, i = 1, \dots, P^0]$ may be performed :

- either by randomly generating each y_i^0 , independently according to the probability density, $v \mapsto \tilde{q}_0(v)$.
- or by using a deterministic initialization based on the associated cumulative distribution function :

$$y_i^0 = \inf \left(v / \int_{v_0}^v \tilde{q}_0(u) du \geq \frac{2i-1}{2P^0} \right) \quad (5.13)$$

5.2.3 Time step

Choosing the appropriate time step is a key issue. On the one hand the time step is supposed to be small enough compared to time scales of physical processes in order to allow an accurate integration. On the other hand it is expected to be large enough to avoid a prohibitive CPU time.

Let us then define the time scale of each physical process :

- for coagulation between aerosols of size y_i^k and y_j^k :

$$\frac{y_j^k}{Q_0 \omega_j^k K(y_i^k, y_j^k)} \quad (5.14)$$

- for condensation/evaporation of aerosols of size y_j^k :

$$\frac{y_j^k}{|I_0(y_j^k, t_k)|} \quad (5.15)$$

- for deposition of aerosol of size y_j^k :

$$\frac{1}{R(y_j^k, t_k)} \quad (5.16)$$

- for nucleation of aerosols :

$$\frac{Q_0}{v_0 J_0(t)} \quad (5.17)$$

As coagulation is delicate to integrate in a stochastic way, the time step is chosen in comparison to the smallest coagulation time scale, noticed $\frac{1}{\lambda_k}$, whose expression is derived from (5.14) :

$$\lambda_k = Q_0 \max_{i,j=1,\dots,P^k} \left(\frac{\omega_j^k K(y_i^k, y_j^k)}{y_j^k} \right) \quad (5.18)$$

then τ_k is usually defined as ([95]) :

$$\tau_k = \frac{c}{\lambda_k} \quad (5.19)$$

where c is a constant, usually equal to 0.1. As c^2 is the proportion of particles that would coagulate twice during the time step in a non approximate integration of coagulation, c must be kept small.

In practice, to ensure an accurate integration of other processes one has to check that τ_k remains small compared to other time scales (5.15), (5.16) and (5.17).

The calculation of λ_k (5.18) requires a double loop on P^k , which can be expensive in CPU time if P^k becomes large. For most coagulation kernels this double loop can be avoided, we give further details in appendix C.

5.2.4 Calculation of the state at t_{k+1}

The calculation of the new state of the system at time t_{k+1} is performed by the successive integration of each physical process, the order of integration has no impact on the numerical solution and the algorithm's convergence.

5.2.4.1 Integration of coagulation

An array of integers J_i , $i = 1, \dots, P^k$ and an array of real numbers U_i , $i = 1, \dots, P^k$ are randomly generated with the respective uniform probability laws over $[1, \dots, P^k]$ and $[0, 1]$.

Integration of coagulation is performed by making coagulate the numerical particle i ($i = 1$ to P^k) and J_i if the following condition is met :

$$i = 1, \dots, P^k, \quad y_i^{k+\frac{1}{2}} \leftarrow y_i^k + y_{J_i}^k \text{ if } U_i \leq \underbrace{Q_0 \frac{K(y_i^k, y_{J_i}^k)}{y_{J_i}^k}}_A \omega_{J_i}^k \tau_k \quad (5.20)$$

The choice of τ_k , Eq. (5.19), ensures that A always ranges within $[0, 1]$.

5.2.4.2 Integration of condensation/evaporation and deposition

This step is performed in a deterministic way, that is to say through the integration over the time step τ_k of the following ODE system :

$$i = 1, \dots, P^k, \quad \dot{y}_i = I_0(y_i, t), \quad \dot{\omega}_i = \omega_i \left(\frac{I_0(y_i, t)}{y_i} - R(y_i, t) \right) \quad (5.21)$$

with $(y_i^{k+\frac{1}{2}}, \omega_i^{k+\frac{1}{2}})$ as initial values. Provided the time step τ_k is small compared to the time scales of condensation/evaporation and deposition, Eqs. (5.21) can be solved by an explicit Euler scheme :

$$\begin{aligned} i = 1, \dots, P^k, \quad y_i^{k+1} &= y_i^{k+\frac{1}{2}} + \tau_k I_0(y_i^{k+\frac{1}{2}}, t_k) \\ \omega_i^{k+1} &= \omega_i^{k+\frac{1}{2}} \frac{y_i^{k+1}}{y_i^{k+\frac{1}{2}}} e^{-\tau_k R(y_i^{k+\frac{1}{2}}, t_k)} \end{aligned} \quad (5.22)$$

Letting the weights ω_i of particles evolve with condensation/evaporation and deposition enables to keep the number of particles constant.

5.2.4.3 Integration of nucleation

According to Eq. (5.10) the nucleation process produces a global mass $v_0 J_0(t_k) \tau_k$ of aerosols of size v_0 within the time step τ_k .

This mass is created independently from already existing aerosols on the contrary to condensation/evaporation, new numerical particles have then to be created to represent this incoming mass.

Then we define J new numerical particles :

$$\omega_i = 1, \quad y_i^{k+1} = v_0, \quad i = P^k + 1, \dots, P^k + J \quad (5.23)$$

where J is the integral part of $v_0 J_0(t_k) \tau_k$. The fractionary part of $v_0 J_0(t_k) \tau_k$ can be treated

- either by creating a new numerical particle with weight $\omega_{P^k+J+1} = 1$ if the following condition is met

$$U \leq v_0 J_0(t_k) \tau_k - J \quad (5.24)$$

where U is a real number randomly generated with the uniform probability law over $[0, 1]$.

- or by creating a new numerical particle with modified weight

$$\omega_{P^k+J+1} = v_0 J_0(t_k) \tau_k - J \quad (5.25)$$

The number of numerical particles is then increased, $P^{k+1} = P^k + J$ or $P^{k+1} = P^k + J + 1$.

5.3 Some numerical tests

5.3.1 Numerical set up

Analytical solutions of the GDE (5.1) are available for academic cases only, i.e. constant or linear kernels, and assuming $v_0 = 0$. In the case of coupled coagulation and condensation, academic cases are nevertheless interesting as they represent the limiting behavior of an ASD undergoing such processes.

Some analytical solutions are available with the following initial densities and kernels ([60]) :

- initial ASD :

$$(a) \quad n_0(v) = \frac{n_0}{v_m} \exp\left(-\frac{v}{v_m}\right) \quad (5.26)$$

where v_m and n_0 are respectively the mean aerosol volume and the total aerosol concentration. We choose $v_m = 0.029 \mu m^3$ and $n_0 = 10^6 \# \text{aerosols.cm}^{-3}$.

- (1) constant coagulation and constant condensation :

$$K(u, v) = K_0, \quad I(v, t) = \sigma \quad (5.27)$$

- (2) constant coagulation and linear condensation :

$$K(u, v) = K_0, \quad I(v, t) = \sigma v \quad (5.28)$$

- (3) linear coagulation and linear condensation :

$$K(u, v) = K_0(u + v), \quad I(v, t) = \sigma v \quad (5.29)$$

where K_0 and σ are constants.

In Table 5.1, for each case we define the time scales of coagulation (τ_c) and condensation (τ_d), the ratio between characteristic times (Λ), and the dimensionless total number ($M_0(t)$) and mass concentration ($M_1(t)$).

	τ_c	τ_d	$\Lambda = \frac{\tau_c}{\tau_d}$	$M_0(t)$	$M_1(t)$
(1)	$\frac{2}{K_0 n_0}$	$\frac{v_m}{\sigma}$	$\frac{2\sigma}{K_0 n_0 v_m}$	$\frac{1}{1 + \frac{t}{\tau_c}}$	$1 + \Lambda \ln(1 + \frac{t}{\tau_c})$
(2)	$\frac{2}{K_0 n_0}$	$\frac{1}{\sigma}$	$\frac{2\sigma}{K_0 n_0}$	$\frac{1}{1 + \frac{t}{\tau_c}}$	$\exp(\frac{t}{\tau_d})$
(3)	$\frac{1}{K_0 n_0 v_m}$	$\frac{1}{\sigma}$	$\frac{\sigma}{K_0 n_0 v_m}$	$\exp \frac{1}{\Lambda} \left(1 - \exp(\frac{t}{\tau_d}) \right)$	$\exp(\frac{t}{\tau_d})$

TAB. 5.1: Time scales and dimensionless moments

One can check that the time scale of coagulation is the time period at the end of which the total aerosol concentration is divided by two for (1) and (2), by $e^{1-e} \simeq 0.18$ for (3) assuming Λ close to unity.

In the same way the time scale of condensation is the time period at the end of which the total aerosol volume is multiplied by $1 + \ln(2) \simeq 1.7$ for (1) assuming Λ close to unity, by e for (2) and (3).

Moments in case (2) are not coupled, i.e. M_0 depend only of coagulation and M_1 only of condensation. That is why cases (1) and (3) are also interesting as M_1 in case (1) and M_0 in case (3) depend of both physical processes.

We give the solution $v \mapsto n(v, t)$ for each case, they are obtained by Laplace transform ([60]) with the initial density (a), the ASD moments M_0 and M_1 are derived in table 5.1 :

- (1) constant coagulation and constant condensation :

$$n(v, t) = \frac{n_0}{v_m} \frac{(M_0)^2}{M_1 + \Lambda(M_0 - 1)} \exp\left(-\frac{\frac{v}{v_m} M_0 + \Lambda(M_0 - 1)}{M_1 + \Lambda(M_0 - 1)}\right) \quad (5.30)$$

this is an approximation of the analytical solution, valid for $v \geq v_m \Lambda (1 + \frac{t}{\tau_c})$.

- (2) constant coagulation and linear condensation :

$$n(v, t) = \frac{n_0}{v_m} \frac{(M_0)^2}{M_1} \exp\left(-\frac{v}{v_m} \frac{M_0}{M_1}\right) \quad (5.31)$$

- (3) linear coagulation and linear condensation :

$$n(v, t) = n_0 \frac{M_0}{v \sqrt{1 - M_0}} \exp(-a) I_1(b) \quad (5.32)$$

where I_1 is the modified Bessel function of first kind and first order, and

$$a = (1 - M_1)(2 - M_0) \frac{v}{v_m}, \quad b = 2(1 - M_1) \sqrt{1 - M_0} \frac{v}{v_m} \quad (5.33)$$

If $\Lambda \ll 1$ the characteristic time of coagulation is much shorter than this of condensation, which means that, within a time period τ_c , condensation may be neglected as compared to coagulation. On the contrary if $\Lambda \gg 1$ condensation dominates the ASD evolution. In order to have a real coupling between both processes we then choose Λ equal to 1.

In case (1) the coagulation constant is chosen as the brownian constant (5.3), in case (2) and (3) the coagulation and condensation constants are chosen so that time scales are equal to those of case (1). Numerical values of kernels and time scales are gathered in Table (5.2).

	(1)	(2)	(3)
$K_0 \text{ (cm}^3\text{s}^{-1}\text{)}$	$6.405 \cdot 10^{-10}$	$6.405 \cdot 10^{-10}$	$1.115 \cdot 10^{-8} \text{ (*)}$
$\sigma \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$9.2 \cdot 10^{-6} \text{ (**)}$	$3.202 \cdot 10^{-4}$	$3.202 \cdot 10^{-4}$
$\tau_c \text{ (s)}$	~ 3122.6	~ 3122.6	~ 3122.6
$\tau_d \text{ (s)}$	~ 3122.6	~ 3122.6	~ 3122.6
Λ	~ 1	~ 1	~ 1

TAB. 5.2: Numerical values for kernels and time scales

(*) in $\text{cm}^3\mu\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$, (**) in $\mu\text{m}^3\text{s}^{-1}$.

5.3.2 Calculations of errors

We compute the mean relative quadratic error for the concentration density :

$$\text{error} = \sqrt{\int_0^\infty \left(\frac{n^{\text{num}}(v, T) - n^{\text{th}}(v, T)}{n^{\text{th}}(v, T)} \right)^2 dv} \quad (5.34)$$

where $v \mapsto n^{\text{num}}(v, T)$ is the mean numerical density over the MC experiments, and $v \mapsto n^{\text{th}}(v, T)$ is the theoretical density.

As the aerosol size spectrum is discretized in NB bins of width Δv , the integral in Eqs. (5.34) is approximated by

$$\Delta v \sum_{l=1}^{NB} \left(\frac{n^{\text{num}}(v_l, T) - n^{\text{th}}(v_l, T)}{n^{\text{th}}(v_l, T)} \right)^2 \quad (5.35)$$

where $v_l = \frac{v_l^+ + v_l^-}{2}$.

5.3.3 Tests

5.3.3.1 Convergence characterization

We have tested the convergence of the algorithm in the case (2) after a time period $\frac{\tau_c}{2}$. The final volume density is shown on figure 5.6. The main parameters of the MFA algorithm are the number of numerical particles, P , and the number of Monte Carlo experiments, MC .

Figure 5.1 illustrate the decrease of quadratic errors with respect to P and figure 5.2 with respect to MC .

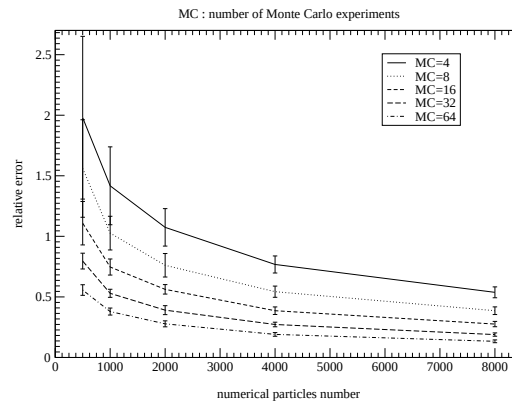


FIG. 5.1: Relative quadratic error on the concentration density in function of the numerical particles number.

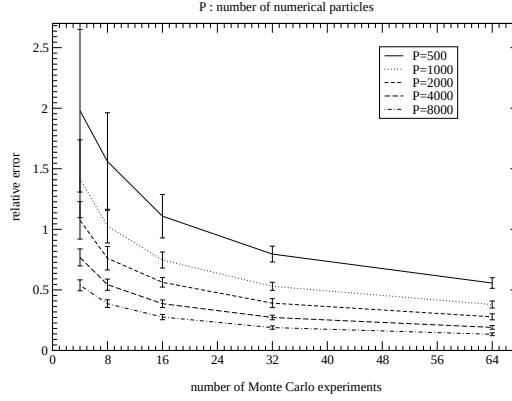


FIG. 5.2: Relative quadratic error on the concentration density in function of the Monte Carlo number.

The asymptotic behavior of the relative quadratic error turns out to be one expected with stochastic algorithms :

$$\text{error} \sim \frac{1}{\sqrt{MC \times P}} \quad (5.36)$$

which suggests the existence of a “central limit theorem” for coupled coagulation condensation. We must point out that Eq. (5.36) represents an asymptotic result, indeed to make MC run to infinity, keeping P constant, will not allow the error to vanish, because the convergence of coagulation, a non-linear process, is achieved with P going to infinity.

Eq. (5.36) implies that accuracy is asymptotically proportional to the product $MC \times P$. Indeed we check on figure 5.3 that for a given accuracy, let us say 0.7, the product $MC \times P$ remains roughly constant equal to 22000.

As stochastic methods are usually expensive in terms of calculation time, it is also interesting to determine the CPU time behavior with respect to MC and P . Figures 5.4 and 5.5 show respectively in LOG10 scale the the CPU time in function of P and MC .

It is found that the CPU time evolves as :

$$\text{CPU} \sim MC \times P\sqrt{P} \quad (5.37)$$

As we would like a good accuracy with a CPU time as low as possible, we investigate the ratio between accuracy and CPU time :

$$\text{accuracy} \sim MC \times P \implies \frac{\text{accuracy}}{\text{CPU}} \sim \sqrt{P} \quad (5.38)$$

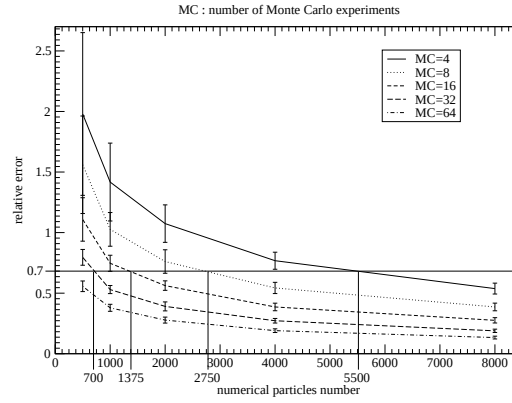


FIG. 5.3: Relative quadratic error the concentration density, illustration of the accuracy funtion of $MC \times P$.

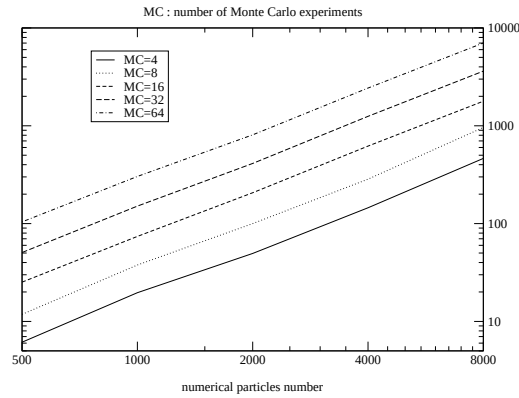


FIG. 5.4: CPU time in function of the numerical particle number, LOG10 scale.

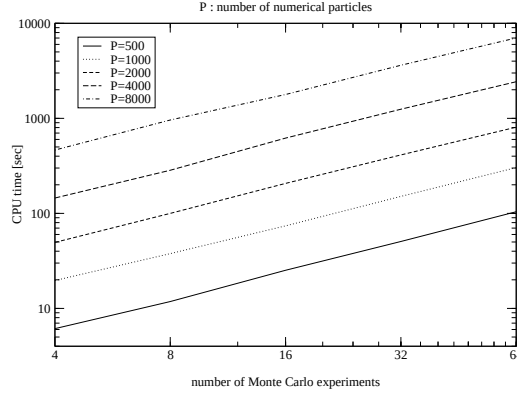


FIG. 5.5: CPU time in function of the Monte Carlo number, LOG10 scale.

As we have pointed out with Eq. (5.36), Eq. (5.38) represents an asymptotic behavior, then provided P is large enough, it suggests that for a given accuracy one has better to take a number of numerical particles as low as possible with appropriate cycling.

The results obtained here does not depend on the exact solution taken, therefore we do not repeat these results for all cases.

5.3.3.2 Limiting cases

For atmospheric aerosols the coagulation and condensation/evaporation are generally bounded as follows :

$$K(u, v) \leq C(u + v) , \quad I_0(v, t) \leq \sigma v \quad (5.39)$$

Constant and linear kernels appear to be limiting cases for both processes, therefore it appears interesting to investigate the algorithm's behavior for such cases. Furthermore linear coagulation appears for turbulent diffusion and linear condensation is encountered when chemical reactions occur near the aerosol surface.

Figures 5.6 and 5.7 with linear condensation are characterized by an accumulation of particles at large sizes. Small particles are never completely removed since the condensation rate vanishes for small particles. Linear coagulation emphasizes this spreading effect towards large sizes compared to constant coagulation.

That is to note that as the linear coagulation also vanishes for small volumes, small aerosols are removed neither by condensation nor coagulation, which results in a ASD pick on small aerosols.

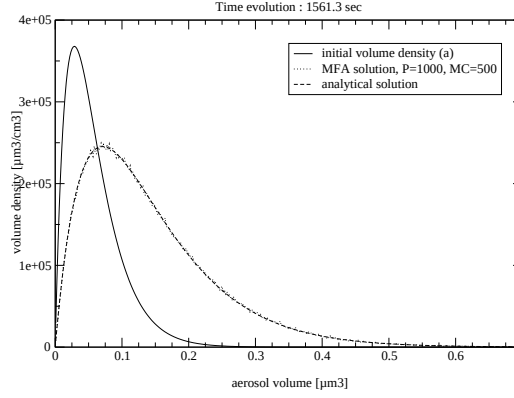


FIG. 5.6: Constant coagulation and linear condensation, CPU time= 107 sec, relative error= 0.55

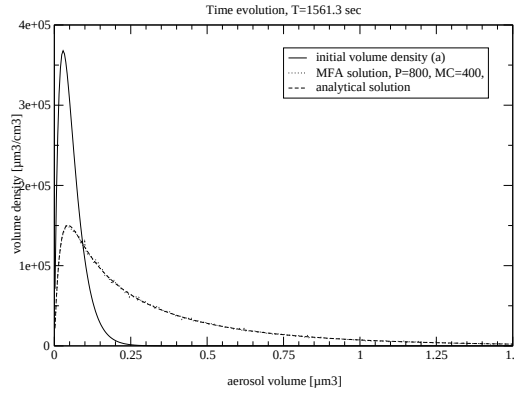


FIG. 5.7: Linear coagulation and linear condensation, CPU time= 878 sec, relative error= 0.28

Cases with constant condensation (figures 5.8 and 5.9) are characterized by the fact that at any time t there remain no aerosols smaller than σt , i.e. $v_m \frac{t}{\tau_c}$. Then after the time period $\frac{\tau_c}{\alpha}$ the ASD breaks down below $0.014 \mu m^3$.

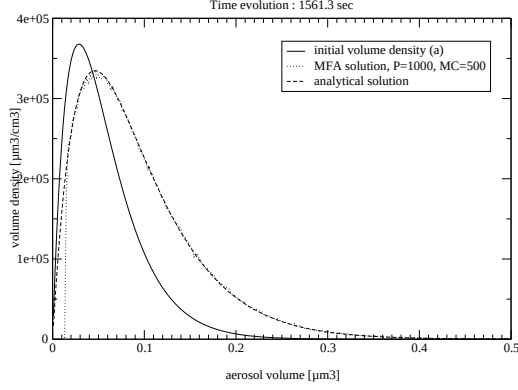


FIG. 5.8: Constant coagulation and constant condensation, CPU time= 106 sec

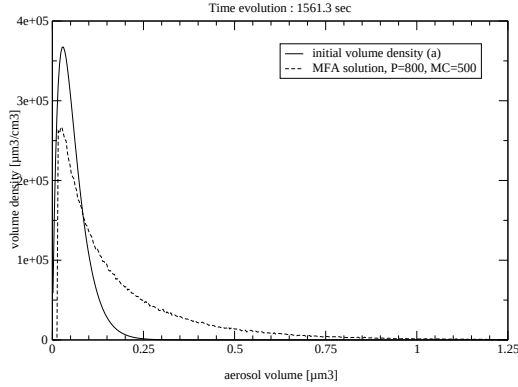


FIG. 5.9: Linear coagulation and constant condensation, CPU time= 1053 sec

As the condensation does not spread the ASD all over the size spectrum, the maximum of the volume density decreases slower than linear condensation.

That is to note the approximation of the analytical solution in case (1) (figure 5.8) is not reliable below $1.5 v_m$, i.e. $0.043 \mu m^3$.

5.3.3.3 Realistic cases

We present in figure 5.10 a comparison between the MFA and a finite element method, let us note FEM, in the case of Brownian coagulation and diffusive condensation limited to the continuous regime, for which kernels are defined in parts 5.1.1.2 and 5.1.1.3. In this case the GDE admits no analytical solution.

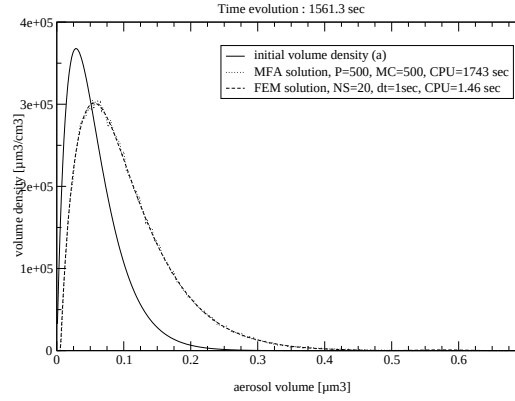


FIG. 5.10: Brownian coagulation and Diffusive condensation

Finite element or collocation methods have already been developed, we refer here to [67, 45, 92]. They differ depending on the kind of finite elements used. The one we have been developing is based on a spectral decomposition on orthogonal polynomials. The FEM enables to solve the GDE in a coupled way and seems to be reliable for operational 3D models.

Time scales of coagulation and condensation depend on the aerosol size, nevertheless one can define average time scales for both processes :

$$\tau_c = \frac{2}{K_0 n_0}, \quad \tau_d = \frac{(v_m)^{\frac{2}{3}}}{\sigma} \quad (5.40)$$

We choose K_0 as the Brownian constant (5.3) and in order to have comparable time scales we determine σ so that $\tau_c = \tau_d$, then $\sigma = 3 \cdot 10^{-5} \mu m^2 s^{-1}$, although it may not be a realistic time scale for condensation.

Conclusion

- We have presented in this article a new algorithm based on a stochastic mass flow formulation for the integration of the GDE of monocomponent aerosols. The key point is that this algorithm may serve as a

reference solution for benchmarking other numerical methods intended for insertion in three dimension models. On the contrary to many other algorithms, the theoretical basis is well found, which ensures convergence results. This algorithm is moreover easy to implement.

- This algorithm can be extended to multicomponents aerosols, the mass $\omega_i(t)$ of the i^{th} particle is then split into $s = 1, \dots, c$, $\omega_i^s(t)$ where c is the number of chemical species involved. By getting the mass flow equation for the multicomponent case, one can adjust the integration of each process.
- Future works concern the search for algorithms to be used in a 3D framework. The first step will be the validation of such methods by comparison with the mass flow algorithm.

Acknowledgments

We thank our colleagues Gilles Bergametti (LISA), Bernard Aumont (LISA), and Luc Musson-Genon (EDF-CEREVE) for fruitful discussions . This work is a part of a common project devoted to aerosol modeling .

5.4 Appendix

5.4.1 Mass Flow Equation

The mass flow equation is the equation on the relative mass density. By multiplying (5.1) by the aerosol size v , one obtains :

$$\begin{aligned} \frac{\partial q}{\partial t}(v, t) = & \frac{v}{2} \int_{v_0}^{v-v_0} K(u, v-u) n(u, t) n(v-u, t) du \\ & - q(v, t) \int_{v_0}^{\infty} K(v, u) n(u, t) du \\ & - v \frac{\partial(I_0 n)}{\partial v}(v, t) + \delta_{(v_0, v)} v J_0(t) \end{aligned} \quad (5.41)$$

The coagulation gain is divided into two equal parts as $v = u + (v - u)$, then the fraction $\frac{1}{2}$ disappears. The c/e term is integrated by parts :

$$v \frac{\partial(I_0 n)}{\partial v} = \frac{\partial(I_0 q)}{\partial v} - \frac{I_0 q}{v} \quad (5.42)$$

we have then

$$\begin{aligned} \frac{\partial q}{\partial t}(v, t) = & \int_{v_0}^{v-v_0} \frac{K(u, v-u)}{v-u} q(u, t) q(v-u, t) du \\ & - q(v, t) \int_{v_0}^{\infty} \frac{K(v, u)}{u} q(u, t) du \\ & - \frac{\partial(I_0 q)}{\partial v} + \frac{I_0 q}{v} + \delta_{(v_0, v)} v_0 J_0(t) \end{aligned} \quad (5.43)$$

The Mass Flow Equation is obtained by normalizing with the total initial aerosol mass Q_0 :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{q}}{\partial t}(v, t) = & \int_{v_0}^{v-v_0} Q_0 \frac{K(u, v-u)}{v-u} \tilde{q}(u, t) \tilde{q}(v-u, t) du \\ & - \tilde{q}(v, t) \int_{v_0}^{\infty} Q_0 \frac{K(v, u)}{u} \tilde{q}(u, t) du \\ & - \frac{\partial(I_0 \tilde{q})}{\partial v} + \frac{I_0 \tilde{q}}{v} + \frac{v_0 J_0(t)}{Q_0} \delta_{(v_0, v)} \end{aligned} \quad (5.44)$$

5.4.2 Calculation of λ_k

The definition of λ_k involves a double loop on the numerical particles due to the coagulation kernel :

$$\lambda_k = Q_0 \max_{i, j=1, \dots, P^k} \left(\frac{\omega_j^k K(y_i^k, y_j^k)}{y_j^k} \right) \quad (5.45)$$

This can be avoided by closely majorating λ_k , first we derive from (5.45) :

$$\lambda_k \leq Q_0 \frac{\max_j \omega_j^k}{\min_j y_j^k} \times \max_{i,j} K(y_i^k, y_j^k) \quad (5.46)$$

As most coagulation kernels can be put in the form :

$$K(u, v) = \frac{1}{2} \left(g(u)h(v) + h(u)g(v) \right) \quad (5.47)$$

the double loop is majorated by

$$\max_{i,j} K(y_i^k, y_j^k) \leq \max_i h(y_i^k) \times \max_j g(y_j^k) \quad (5.48)$$

Then by making four single loops we obtain an upper bound for λ_k :

$$\lambda_k \leq Q_0 \frac{\max_j \omega_j^k}{\min_j y_j^k} \times \max_i h(y_i^k) \times \max_j g(y_j^k) \quad (5.49)$$

For example the continuous brownian kernel (5.2) may be majorated as follows :

$$\begin{aligned} \max_{i,j} K(y_i^k, y_j^k) &\leq \frac{2k_b T}{3\mu_{air}} \left[2 + \max_{i,j} \left(\frac{y_i^k}{y_j^k} \right)^{\frac{1}{3}} + \max_{i,j} \left(\frac{y_j^k}{y_i^k} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \\ &\leq \frac{4k_b T}{3\mu_{air}} \left[1 + \left(\frac{\max_i (y_i^k)}{\min_i (y_i^k)} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \end{aligned} \quad (5.50)$$

Chapitre 6

Résolution couplée de la GDE

Résumé

L'objectif de ce chapitre est de proposer des méthodes de résolution couplée de l'ensemble des processus intervenant dans la GDE. Deux approches sont possibles, suivant que l'on choisisse de discrétiser le problème d'abord en temps ou en taille. La première méthode, dans laquelle on discrétise d'abord le problème en taille, est fondée sur une formulation faible (méthode variationnelle) et le choix d'un algorithme d'intégration temporelle approprié (une méthode implicite). La seconde méthode, dans laquelle on discrétise d'abord en temps par un schéma implicite, conduit à la résolution d'une équation intégrale de type Volterra que l'on résout par une méthode de collocation.

Enfin, les erreurs induites par le découplage des processus (condensation/évaporation, coagulation), tel qu'il est habituellement mis en oeuvre dans les modèles tridimensionnels, sont étudiées à l'aide de ces méthodes.

Sommaire

6.1	Principe général des formulations variationnelles	153
6.1.1	Formulation faible	153
6.1.2	Projection et choix des fonctions de base	154
6.1.2.1	Méthode des éléments finis	155
6.1.2.2	Méthode spectrale	156
6.1.3	Fonctions tests	158
6.2	Collocation spectrale/Rosenbrock	159
6.2.1	Principe	159
6.2.2	Résolution en temps	160
6.2.3	Plan de l'algorithme	161
6.2.4	Tests numériques	162

6.3	Equation de Volterra/collocation	164
6.3.1	Discrétisation en temps	164
6.3.2	Propriétés de l'équation intégrale	166
6.3.2.1	Positivité	166
6.3.2.2	Conservation de la masse	166
6.3.3	Résolution en espace	167
6.3.4	Plan de l'algorithme	169
6.3.5	Tests numériques	169
6.4	Splitting des processus	170
6.4.1	Principe	171
6.4.2	Tests	172
6.5	Conclusion	175

Ce chapitre se base principalement sur les formulations variationnelles, également connues sous le nom de *résidus pondérés* ([114]).

Du fait de leur relative facilité de mise en oeuvre et du cadre mathématique rigoureux dont elles disposent, ces méthodes sont souvent employées pour résoudre les modèles de diffusion-réaction ([115, 116]), et sont parmi les premières méthodes développées pour résoudre la GDE ([80]). Celles-ci consistent à projeter les densités continues sur un espace de fonctions appropriées puis à écrire des équations sur les coefficients de la projection. Le choix de l'espace des fonctions donne lieu à différentes formulations : C. Pilinis utilise des fonctions en forme de chapeaux ([45]), A. Sandu des polynômes de Lagrange ([92]) ou des splines ([93]).

Dans ce chapitre, je tiens tout d'abord à situer les différentes formulations rencontrées dans le cadre général des méthodes variationnelles (partie 6.1). Deux types de formulations, avec des stratégies de discrétisation différentes, sont ensuite développées et comparées (parties 6.2 et 6.3). La dernière partie 6.4 présente les tests de *splitting* coagulation/condensation à partir de la formulation spectrale 6.2.

6.1 Principe général des formulations variationnelles

On présente ici les approches dans lesquelles on discrétise d'abord en espace la GDE par une formulation faible puis on résout en temps.

6.1.1 Formulation faible

Pour une meilleure lisibilité les équations (4.18) et (4.19) sont réécrites sous la forme condensée :

$$x \geq x_0, \quad \frac{\partial n}{\partial t} = f(n, x, t), \quad i = 1, \dots, n_e, \quad \frac{\partial q_i}{\partial t} = f_i(n, q_i, x, t) \quad (6.1)$$

où x est le logarithme de la masse sèche. Les fonctionnelles f et f_i correspondant aux contributions des divers processus. Les développements qui suivent sont largement formels mais permettent de préciser l'approche employée.

On définit Φ le sous-espace vectoriel des *fonctions tests* φ de $[x_0, \infty[$ vers $\mathbf{R}$, $\mathbf{C}^\infty$ et à support borné.

La "formulation faible" des équations (6.1) est donnée par :

$$\forall \varphi, \quad \left\langle \frac{\partial n}{\partial t}, \varphi \right\rangle = \left\langle f, \varphi \right\rangle, \quad i = 1, \dots, n_e, \quad \left\langle \frac{\partial q_i}{\partial t}, \varphi \right\rangle = \left\langle f_i, \varphi \right\rangle \quad (6.2)$$

où $\langle, \rangle$ dénote le produit scalaire sur Φ :

$$\langle u, v \rangle = \int_{x_0}^{\infty} w(x) u(x) v(x) dx \quad (6.3)$$

avec $x \mapsto w(x)$ une *fonction poids*.

Par exemple, pour la densité numérique n , on a :

$$\begin{aligned} \forall \varphi \in \Phi, \quad \langle \frac{\partial n}{\partial t}, \varphi \rangle = & \underbrace{\int_{x_0}^{\infty} w(x) \varphi(x) \left(\int_{x_0}^{\tilde{x}} K(y, z) n(y, t) n(z, t) dy \right) dx}_{\text{gain de coagulation}} \\ & - \underbrace{\int \int_{x_0}^{\infty} w(y) \varphi(y) K(y, z) n(y, t) n(z, t) dy dz}_{\text{perte de coagulation}} - \underbrace{\int_{x_0}^{\infty} w(x) \frac{\partial(H_0 n)}{\partial x} \varphi(x) dx}_{\text{advection}} \end{aligned} \quad (6.4)$$

dans laquelle les variables muettes x, y et z vérifient $e^x = e^y + e^z$. En effectuant le changement de variable $(x, y) \rightarrow (y, z)$ dans le gain de coagulation, puis en intégrant par parties le terme d'advection, on obtient :

$$\begin{aligned} \forall \varphi \in \Phi, \quad \langle \frac{\partial n}{\partial t}, \varphi \rangle = & \underbrace{\langle H_0 n, \varphi' \rangle + \int_{x_0}^{\infty} (w' \varphi)(x) (H_0 n)(x, t) dx}_{\text{advection}} \\ & + \underbrace{\int \int_{x_0}^{\infty} [\frac{1}{2} w(x) \varphi(x) - w(y) \varphi(y)] K(y, z) n(y, t) n(z, t) dy dz}_{\text{coagulation}} + \underbrace{(w \varphi)(x_0) J_0(t)}_{\text{nucléation}} \end{aligned} \quad (6.5)$$

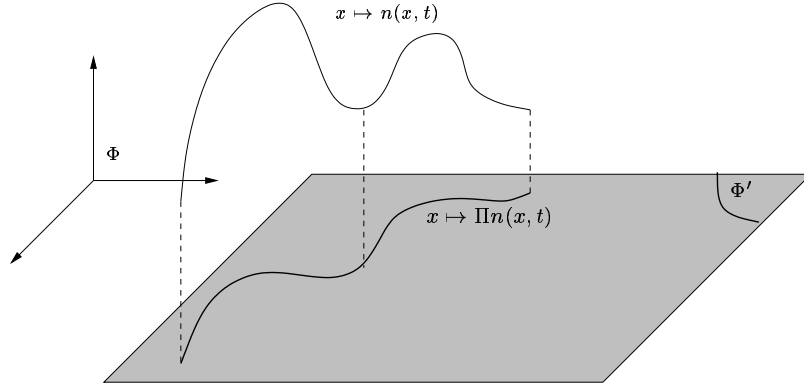
où l'on a utilisé la condition aux limites (4.22).

6.1.2 Projection et choix des fonctions de base

Le principe de la méthode consiste à rechercher les solutions des égalités (6.1) sur une restriction Φ' (sous-espace vectoriel de dimension finie) Φ . Cette restriction Φ' est définie comme l'ensemble des combinaisons linéaires d'une suite finie $(L_1, \dots, L_{n_s})$ de fonctions, généralement dites *fonctions interpolatrices* ou *fonctions de base*.

On note Πn et Πq_i les projections des densités n et q_i sur Φ' :

$$\Pi n(x, t) = \sum_{j=1}^{n_s} n^j(t) L_j(x), \quad \Pi q_i(x, t) = \sum_{j=1}^{n_s} q_i^j(t) L_j(x) \quad (6.6)$$

FIG. 6.1: Projection sur Φ' .

où n^j et q_i^j sont respectivement les $j^{\text{èmes}}$ coefficients de la projection des densités n et q_i sur l'ensemble Φ' .

Si les fonctions L_j forment une suite orthogonale par rapport au produit scalaire de Φ , qui est aussi celui de Φ' , alors les coefficients sont exactement :

$$j = 1, \dots, n_s, \quad n^j = \langle L_j, n \rangle, \quad i = 1, \dots, n_e, \quad q_i^j = \langle L_j, q_i \rangle \quad (6.7)$$

Les égalités (6.2) sont donc approchées par le problème suivant :

$$\left\langle \frac{\partial \Pi n}{\partial t}, \varphi \right\rangle = \langle f, \varphi \rangle, \quad i = 1, \dots, n_e, \quad \left\langle \frac{\partial \Pi q_i}{\partial t}, \varphi \right\rangle = \langle f_i, \varphi \rangle \quad (6.8)$$

soit

$$\sum_{j=1}^{n_s} \frac{dn^j}{dt} \langle L_j, \varphi \rangle = \langle f, \varphi \rangle, \quad i = 1, \dots, n_e, \quad \sum_{j=1}^{n_s} \frac{dq_i^j}{dt} \langle L_j, \varphi \rangle = \langle f_i, \varphi \rangle \quad (6.9)$$

Le choix des fonctions de base conduit à différentes méthodes.

6.1.2.1 Méthode des éléments finis

Lorsque les fonctions de base sont des fonctions de support finis, alors on parle plus particulièrement de *méthode des éléments finis*. On distingue par exemple :

– les fonctions “chapeaux” sur l'ensemble de points (x_k) ([45]) :

$$L_k(x) = \begin{cases} \frac{x - x_{k-1}}{h_{k-1}}, & x \in [x_{k-1}, x_k] \\ \frac{x_{k+1} - x}{h_k}, & x \in [x_k, x_{k+1}] \end{cases}, \quad h_k = x_{k+1} - x_k \quad (6.10)$$

valant 1 en x_k , et nulle en dehors de l'intervalle $[x_{k-1}, x_{k+1}]$:

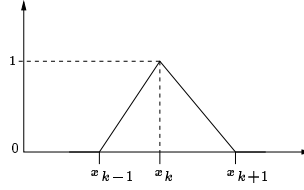


FIG. 6.2: Fonction chapeau

- les splines cubiques sur l'ensemble de points $(x_k)_{k=1}^{n_s}$ ([80, 93]) :
Les densités sont approchées sur chaque intervalle $[x_k, x_{k+1}[$ par des polynômes de degré 3 que l'on écrit généralement sous la forme :

$$n(x, t) = An^k(t) + Bn^{k+1}(t) + C(n'')^k(t) + D(n'')^{k+1}(t) \quad (6.11)$$

avec

$$B = \frac{x - x_k}{h_k}, \quad A = 1 - B, \quad C = \frac{h_k^2}{6}(A^3 - A), \quad D = \frac{h_k^2}{6}(B^3 - B) \quad (6.12)$$

et où $(n'')^k$ est la dérivée seconde de $x \mapsto n(x, t)$ en x_k . Les points n^k se déduisent immédiatement de la densité en x_k , les dérivées secondes sont calculées à partir de la continuité de la dérivée première de $x \mapsto n(x, t)$ en chaque point x_k , et en supposant $n''(x_1) = 0$ et $n''(x_{n_s}) = 0$.

6.1.2.2 Méthode spectrale

Lorsque les fonctions de bases sont des polynômes de support $[x_0, \infty[$, on parle plus particulièrement de *méthode spectrale*, parmi ceux-ci on distingue notamment

- les polynômes interpolateurs de Lagrange ([92]) :
Ceux-ci sont définis à partir d'une discrétisation $x_1, \dots, x_{n_s}$:

$$1 \leq k \leq n_s, \quad L_k(x) = \frac{\prod_{j \neq k} (x - x_j)}{\prod_{j \neq k} (x_k - x_j)} \quad (6.13)$$

Dans ce cas les coefficients (n^k) et (q_i^k) sont respectivement égaux à la valeur des densités numérique et massiques au point x^k .

La projection (ou *fonction interpolatrice*) obtenue pour chaque densité (6.6) n'est valable qu'à "l'intérieur" de l'ensemble des points x_k , de sorte que le spectre de taille d'aérosols est restreint à $[x_1, x_{n_s}]$.

Le choix des points de discrétisation est libre, de sorte que l'on peut choisir les points qui minimisent l'erreur d'interpolation. Ceux-ci sont souvent les points de Chebyshev, c'est-à-dire les racines du polynôme de Chebyshev d'ordre n_s .

– les polynômes orthogonaux de Laguerre sur $[0, \infty[$:

$$(n+1)L_{n+1}(x) = (2n+1-x)L_n(x) - nL_{n-1}(x), \quad L_0 = 1, \quad L_1(x) = 1-x \quad (6.14)$$

vérifiant

$$\int_0^\infty e^{-x} L_i(x) L_j(x) dx = \delta_{ij} \quad (6.15)$$

Pour se ramener à l'intervalle $[x_0, \infty[$, il suffit de définir les polynômes P_k par

$$x \geq x_0, \quad P_k(x) = L_k(x - x_0) \quad (6.16)$$

vérifiant $\langle P_i, P_j \rangle = \delta_{ij}$ avec la fonction poids $w(x) = e^{-(x-x_0)}$.

En pratique il est préférable de réécrire la formulation faible (6.5) en utilisant la projection Π_n :

$$\Pi_n(x, t) = e^{-(x-x_0)} \sum_{j=1}^{n_s} n^j(t) L_j(x) \quad (6.17)$$

Cette formulation a l'avantage de ne pas tronquer le spectre d'aérosols, de plus elle prend en compte la forme exponentiellement décroissante de la queue de distribution.

Néanmoins elle se révèle sensible à la variation du logarithme x_m^{-1} de la masse sèche moyenne de la distribution d'aérosols. A mesure que celui-ci évolue l'expression (6.17) est de moins en moins apte à représenter la distribution d'aérosols, faisant apparaître des instabilités numériques que l'on ne peut contrôler.

– les polynômes orthogonaux de Legendre sur $[-1, 1]$:

$$(n+1)L_{n+1}(x) = (2n+1)xL_n(x) - nL_{n-1}(x), \quad L_0 = 1, \quad L_1(x) = x \quad (6.18)$$

et vérifient

$$\int_{-1}^1 L_i(x) L_j(x) dx = \delta_{ij} \frac{2}{2i+1} \quad (6.19)$$

L'intervalle fini de définition des polynômes de Legendre impose de restreindre d'emblée le spectre de taille d'aérosols à $[x_0, X_M]$.

Pour ramener les polynômes de Legendre à ce même intervalle, on définit de même des polynômes P_k par :

$$P_k(x) = L_k\left(\frac{2x - x_0 - x_M}{x_M - x_0}\right) \quad (6.20)$$

¹défini par $x_m = \ln(M_1/M_0)$ où M_k est le moment d'ordre k de la distribution.

vérifiant $\langle P_i, P_j \rangle = \frac{2\delta_{ij}}{2i+1}$ avec la fonction poids $w(x) = \frac{x_M - x_0}{2}$.

La projection obtenu ne présente pas les instabilités rencontrées avec les polynômes de Laguerre.

6.1.3 Fonctions tests

En pratique les équations (6.9) ne sont vérifiées que pour un nombre fini de fonctions tests :

- si elles sont identiques aux fonctions de base, alors on parle de méthode de *Galerkin*,
- si elles sont différentes, alors on parle plus généralement de méthode de *Pétrov-Galerkin*,
- si les fonctions tests sont les fonctions de Dirac en un ensemble de points (x_k) :

$$\varphi_k(x) = \delta(x - x_k) \quad (6.21)$$

on parle alors de *méthode de collocation*. De plus lorsque les points sont choisis comme les zéros d'une certaine classe de polynômes orthogonaux, on parle de *collocation orthogonale* ([116]).

D'une manière générale on utilise la méthode de *Galerkin* pour les polynômes orthogonaux. L'avantage est d'aboutir à une formulation faible (6.5) dans laquelle le terme de flux (dérivée par rapport x) peut être remplacé par une intégrale, plus facile à calculer, et surtout plus stable (cf. chapitre 8 pour les problèmes numériques spécifiquement liés à ce terme). Par contre la coagulation exige le calcul d'intégrale double. Dans ce cas les coefficients de la projection n^k et q_i^k (6.6) n'ont pas d'interprétation particulière.

Avec les polynômes de Lagrange on utilise la méthode de collocation. On parle alors de *collocation spectrale*. L'avantage immédiat est que les coefficients de la projection n^k et q_i^k représentent respectivement les densités n et q_i au point x_k . Cette méthode est mise en oeuvre dans la partie suivante.

En résumé, la méthode se décompose de la manière suivante :

1. choix des fonctions de base (L_i) ,
2. choix des fonctions tests (φ) ,
3. construction du système d'EDO,
4. choix de la méthode de résolution en temps.

6.2 Collocation spectrale/Rosenbrock

6.2.1 Principe

On se donne n_s points de collocations (x_k) , tels que $x_1 = x_0$ et $x_{n_s} = x_M$. En choisissant les polynômes de Lagrange pour fonctions de base, les équations (6.9) deviennent

– pour la densité numérique

$$\frac{dn^k}{dt} = \sum_{j_1=1}^{n_s} \sum_{j_2=1}^{n_s} A_{j_1 j_2}^k n^{j_1} n^{j_2} - n^k \sum_{j=1}^{n_s} B_j^k n^j - \sum_{j=1}^{n_s} C_j^k n^j \quad (6.22)$$

– pour la densité massique en composant X_i :

$$\frac{dq_i^k}{dt} = \sum_{j_1=1}^{n_s} \sum_{j_2=1}^{n_s} [A_{j_1 j_2}^k + A_{j_2 j_1}^k] q_i^{j_1} n^{j_2} - q_i^k \sum_{j=1}^{n_s} B_j^k n^j - \sum_{j=1}^{n_s} C_j^k q_i^j + D_k^i n^k \quad (6.23)$$

dans lesquelles on définit pour la coagulation les coefficients :

$$A_{j_1 j_2}^k = \int_{x_1}^{\tilde{x}_k} K(y, z) L_{j_1}(y) L_{j_2}(z) dy, \quad B_j^k = \int_{x_1}^{x_{n_s}} K(x_k, y) L_j(y) dy \quad (6.24)$$

puis pour la condensation/évaporation :

$$C_j^k = \frac{\partial(H_0 L_j)}{\partial x}(x_k, t) = \delta_{kj} \frac{\partial H_0}{\partial x}(x_k, t) + H_0(x_k, t) L_j'(x_k) \quad (6.25)$$

et

$$D_k^i = I_i(x_k, t) \quad (6.26)$$

Les conditions aux limites deviennent :

$$H_0(x_1, t) n^1(t) = J_0(t), \quad H_0(x_1, t) q_i^1(t) = m_i(x_0, t) J_0(t) \quad (6.27)$$

Les équations (6.22) et (6.23) peuvent être mises sous forme vectorielle

$$n = \begin{pmatrix} n^1 \\ \vdots \\ n^{n_s} \end{pmatrix}, \quad \frac{dn}{dt} = \underbrace{\begin{pmatrix} n^T A^1 n \\ \vdots \\ n^T A^{n_s} n \end{pmatrix}}_{A(n)n} - \text{diag}(Bn)n - Cn \quad (6.28)$$

et

$$q_i = \begin{pmatrix} q_i^1 \\ \vdots \\ q_i^{n_s} \end{pmatrix}, \quad \frac{dq_i}{dt} = A(n)q_i + A(q_i)n - \text{diag}(Bn)q_i - Cq_i + \text{diag}(D^i)n \quad (6.29)$$

où $\text{diag}(x)$ est une matrice diagonale formée à partir du vecteur x .

6.2.2 Résolution en temps

Les équations (6.22) et (6.23) forment un système d'équations différentielles couplées (on a gardé par abus de notation f et f_i) :

$$\frac{dn}{dt} = f_n(n, t), \quad i = 1, \dots, n_e, \quad \frac{dq_i}{dt} = f_i(n, q_i, t) \quad (6.30)$$

que l'on met sous la forme générale

$$\frac{dy}{dt} = F(y, t), \quad y^T = (n, q_1, \dots, q_{n_e}) \quad (6.31)$$

où le vecteur y est de taille $n_y = n_e \times n_s$.

Il s'agit à présent de choisir un algorithme d'intégration temporelle. On choisit pour cela un algorithme implicite (du fait de la dispersion importante des échelles de temps) et on se propose de résoudre le système (6.31) par le schéma de Rosenbrock ([117]) du second ordre :

$$\begin{aligned} [I - \gamma \Delta t J(F)] K_1 &= F(y^t, t), \quad \gamma = 1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \\ [I - \gamma \Delta t J(F)] K_2 &= F(\tilde{y}^{t+1}, t + 1) - 2K_1, \quad \tilde{y}^{t+1} = y^t + \tau K_1 \\ y^{t+1} &= y^t + \frac{\Delta t}{2}(3K_1 + K_2) \end{aligned} \quad (6.32)$$

avec Δt le pas de temps (supposé constant) choisi pour la discrétisation temporelle, $J(F)$ est le jacobien du système :

$$J(F) = \begin{bmatrix} \frac{\partial f}{\partial n} & 0 & \dots & \dots \\ \frac{\partial f_1}{\partial n} & \frac{\partial f_1}{\partial q_1} & 0 & \dots \\ \vdots & 0 & \ddots & \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots \\ \frac{\partial f_{n_e}}{\partial n} & 0 & \dots & 0 & \frac{\partial f_{n_e}}{\partial q_{n_e}} \end{bmatrix} \quad (6.33)$$

avec

$$\frac{\partial f}{\partial n} = A^T(n) + A(n) - 2\text{diag}(Bn) - C \quad (6.34)$$

et

$$\frac{\partial f_i}{\partial n} = A^T(q_i) + A(q_i) - \text{diag}(Bq_i) + \text{diag}(D^i) \quad (6.35)$$

$$\frac{\partial f_i}{\partial q_i} = A^T(n) + A(n) - \text{diag}(Bn) - C \quad (6.36)$$

La forme particulière du jacobien (6.33) permet de décomposer les équations (6.32) en résolvant tout d'abord pour la densité numérique :

$$\begin{aligned} \left[I - \gamma \Delta t \frac{\partial f}{\partial n} \right] K_1^n &= f(n^t, t) \\ \left[I - \gamma \Delta t \frac{\partial f}{\partial n} \right] K_2^n &= f(\tilde{n}^{t+1}, t+1) - 2K_1^n \\ n^{t+1} &= n^t + \frac{\Delta t}{2}(3K_1^n + K_2^n) \end{aligned} \quad (6.37)$$

puis successivement pour chaque densité massique q_i :

$$\begin{aligned} \left[I - \gamma \Delta t \frac{\partial f_i}{\partial q_i} \right] K_1^i &= f_i(n^t, q_i^t, t) + \gamma \Delta t \frac{\partial f}{\partial n} K_1^n \\ \left[I - \gamma \Delta t \frac{\partial f_i}{\partial q_i} \right] K_2^i &= f_i(\tilde{n}^{t+1}, \tilde{q}_i^{t+1}, t+1) - 2K_1^i + \gamma \Delta t \frac{\partial f}{\partial n} K_2^n \\ q_i^{t+1} &= q_i^t + \frac{\Delta t}{2}(3K_1^i + K_2^i) \end{aligned} \quad (6.38)$$

On montre que le schéma de Rosenbrock conserve la masse d'aérosols :

$$k = 1, \dots, n_s, \quad \sum_{i=1}^{n_e} q_i^k = m^k n^k \quad (6.39)$$

aux erreurs numériques près, de sorte que la dernière espèce X_{n_e} peut être calculée par conservation de la masse, une fois les densités $n, q_1, \dots, q_{n_e-1}$ connues.

6.2.3 Plan de l'algorithme

Les coefficients A et B de coagulation varient implicitement avec le temps, par l'intermédiaire du noyau de coagulation, qui dépend explicitement de paramètres météorologiques (température, RH).

Néanmoins la variation de ces paramètres est assez lente en pratique, au regard de l'échelle des modèles 3D, pour ne pas recalculer ces coefficients à chaque pas de temps. Dans notre cas simplifié, on les considère constants et on les précalcule à l'aide d'une quadrature numérique de Gauss-Legendre.

Il n'en va pas de même des coefficients C et D^i , dépendant de la Thermodynamique des aérosols, que l'on doit estimer à chaque pas de temps.

On en déduit l'algorithme de résolution sur le pas de temps Δt :

1. Calcul des fonctionnelles f et f_i et du jacobien $J(F)$ à l'instant t , en notant que $\frac{\partial f_i}{\partial q_i}$ ne dépend pas de i .

2. Résolution de la première équation de (6.37) : on obtient K_1^n .
3. Pour $i = 1, \dots, n_e - 1$:
 - (a) Résolution de la première équation de (6.38) : on obtient K_1^i .
4. Calcul de q_{n_e} par conservation de la masse.
5. Calcul des fonctionnelles f et f_i à l'instant $t + 1$.
6. Résolution de la seconde équation de (6.37) sachant K_1^n : d'où K_2^n .
7. Pour $i = 1, \dots, n_e - 1$:
 - (a) Résolution de la seconde équation de (6.38) sachant K_1^i : d'où K_2^i .
8. Calcul de q_{n_e} par conservation de la masse.
9. Calcul des densités à $t + 1$ avec K_1 et K_2 .

Au total il est donc nécessaire d'effectuer deux décompositions LU de taille $n_s \times n_s$ (deux seulement car $\frac{\partial f_i}{\partial q_i}$ ne dépend pas de i), et d'effectuer $2 \times n_e$ résolutions LU.

6.2.4 Tests numériques

Les équations (6.1) admettent une solution analytique dans le cas de la coagulation constante et de la condensation linéaire (cf. partie 3.4).

On teste dans cette partie la convergence de cette méthode par comparaison avec cette solution analytique. Plus précisément on évalue l'erreur quadratique relative (RMS) donnée par

$$\text{RMS} = \frac{1}{\sqrt{x_{n_s} - x_1}} \sqrt{\int_{x_1}^{x_{n_s}} \left[\left(\frac{n^{th} - n^{num}}{n^{th} + a_{tol}} \right)^2 + \sum_{i=1}^{n_c} \left(\frac{q_i^{th} - q_i^{num}}{q_i^{th} + a_{tol}} \right)^2 \right] dx} \quad (6.40)$$

avec $a_{tol} = 10^{-3}$.

Les coefficients de coagulation $A_{j_1 j_2}^k$ et B_j^k sont approchés par une quadrature de Gauss-Legendre à trente points. Les quadratures de Gauss-Legendre à n_q points de quadrature sont exactes pour des polynômes de degré inférieur ou égale $2n_q - 1$. Donc en prenant $n_q \geq n_s$ on assure une bonne approximation (sinon exacte) des coefficients de coagulation.

La figure 6.3 représente la RMS en fonction du temps CPU pour différents nombre de points de collocation. Elle illustre une propriété générale des méthodes spectrales, selon laquelle la RMS décroît exponentiellement avec le nombre de points de collocation (NS) et le nombre de pas de temps (NPT) choisis.

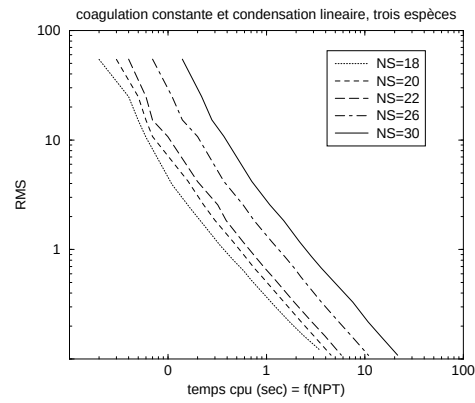


FIG. 6.3: RMS versus temps CPU pour différents valeurs de NS

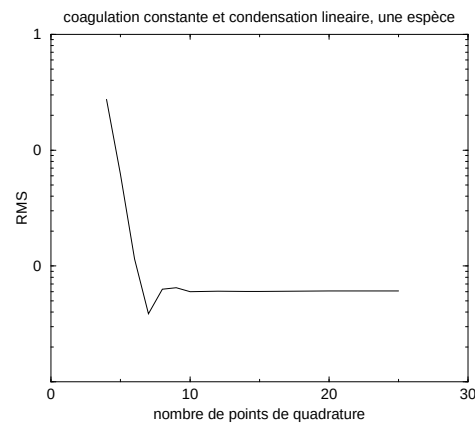


FIG. 6.4: RMS fonction du nombre de points de quadrature

La figure 6.4 teste la dépendance de la RMS suivant le nombre de points de quadrature utilisés pour approcher les coefficients de coagulation, dans le cas d'une seule espèce avec $NS = 20$ et $NPT = 150$.

On constate que la RMS décroît très vite, passe par un minimum puis reste stable à partir d'un certain nombre de points. En dessous de ce seuil, la mauvaise approximation des coefficients de coagulation se répercute fortement sur le RMS, et au delà on peut envisager que la quadrature utilisée introduit des erreurs d'arrondis (dûes au grand nombre de points) qui limitent la RMS.

6.3 Equation de Volterra/collocation

On expose ici une stratégie de discrétisation différente, mettant l'accent sur la discrétisation en taille du spectre d'aérosols. On commence par discrétiser en temps, la coagulation étant semi-implicitée et la condensation explicitée. Ce qui conduit une équation intégral-différentielle, ou *équation de Volterra* ([118]), sur le spectre d'aérosols, que l'on résoud par une méthode de collocation avec des splines cubiques.

6.3.1 Discrétisation en temps

On note Δt le pas de temps. Les équations logarithmiques de la GDE (4.18) et (4.19) sont discrétisées selon :

$$n^{t+1}(x) - n^t(x) = \Delta t \left[\frac{1}{2} \int_{x_0}^{\tilde{x}} K(y, z) [n^{t+1}(y)n^t(z) + n^t(y)n^t(z)] dy - n^{t+1}(x) \int_{x_0}^{\infty} K(x, y) n^t(y) dy - \frac{\partial(H_0 n^t)}{\partial x} \right] \quad (6.41)$$

et

$$q_i^{t+1}(x) - q_i^t(x) = \Delta t \left[\int_{x_0}^{\tilde{x}} K(y, z) [q_i^{t+1}(y)n^t(z) + q_i^t(z)n^t(y)] dy - q_i^{t+1} \int_{x_0}^{\infty} K(x, y) n^t(y) dy - \frac{\partial(H_0 q_i^t)}{\partial x} + I_i(x, t) n^t(x) \right] \quad (6.42)$$

où x, y et z sont liés par $e^x = e^y + e^z$, et $\tilde{x} = \ln(e^x - e^{x_0})$.

On note $x \mapsto p^t(x)$ la fonction

$$p^t(x) = 1 + \Delta t \int_{x_0}^{\infty} K(x, y) n^t(y) dy \quad (6.43)$$

On réarrange les équations (6.41) et (6.42) selon :

$$p^t(x)n^{t+1}(x) = n^t(x) - \Delta t \frac{\partial(H_0 n^t)}{\partial x} + \Delta t \int_{x_0}^{\tilde{x}} K(y, z) n^{t+1}(y) n^t(z) dy \quad (6.44)$$

et pour chaque densité massique en espèces X_i :

$$\begin{aligned} p^t(x)q_i^{t+1}(x) &= q_i^t(x) + \Delta t \left[-\frac{\partial(H_0 q_i^t)}{\partial x} + I_i(x, t) n^t(x) \right] \\ &+ \Delta t \int_{x_0}^{\tilde{x}} K(y, z) q_i^t(z) n^{t+1}(y) dy + \Delta t \int_{x_0}^{\tilde{x}} K(y, z) q_i^{t+1}(y) n^t(z) dy \end{aligned} \quad (6.45)$$

Les densités au temps $(t + 1)$ vérifient donc l'équation de Volterra ([118]) :

$$f(x) = g(x) + \int_{x_0}^{\tilde{x}} k(x, y) f(y) dy \quad (6.46)$$

d'inconnue f . Les fonctions k et g se déduisent par analogie entre (6.44), (6.45) et (6.46) :

– pour la densité numérique :

$$\forall x > x_0, \quad y \in [x_0, \tilde{x}], \quad k(x, y) = \frac{1}{p^t(x)} \frac{\Delta t}{2} K(y, z) n^t(z) \quad (6.47)$$

et

$$g(x) = \frac{1}{p^t(x)} \left[n^t(x) + \Delta t \left(\frac{1}{2} \int_{x_0}^{\tilde{x}} K(y, z) n^t(z) n^t(y) dy - \Delta t \frac{\partial(H_0 n^t)}{\partial x} \right) \right] \quad (6.48)$$

– pour la densité massique q_i :

$$\forall x > x_0, \quad y \in [x_0, \tilde{x}], \quad k_i(x, y) = 2k(x, y) \quad (6.49)$$

et

$$\begin{aligned} g_i(x) &= \frac{1}{p^t(x)} \left[q_i^t(x) + \Delta t \left(\int_{x_0}^{\tilde{x}} K(y, z) q_i^t(z) n^t(y) dy \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + I_i(x, t) n^t(x) - \frac{\partial(H_0 q_i^t)}{\partial x} \right) \right] \end{aligned} \quad (6.50)$$

Les conditions aux limites des équations de la GDE se traduisent enfin par :

$$g(x_0) = \frac{J_0(t)}{H_0(x_0, t)}, \quad g_i(x_0) = \frac{m_i(x_0, t) J_0(t)}{H_0(x_0, t)} \quad (6.51)$$

6.3.2 Propriétés de l'équation intégrale

La discrétisation de la GDE sous la forme de l'équation intégrale (6.46) permet de bénéficier des propriétés suivantes.

6.3.2.1 Positivité

On démontre dans cette partie que si les fonctions g et k de l'équation (6.46) sont strictement positives et continues sur l'intervalle $[x_0, x_M]$ alors la solution f est strictement positive sur ce même intervalle.

En x_0 l'équation intégrale se simplifie en

$$f(x_0) = g(x_0) > 0 \quad (6.52)$$

La fonction f est donc strictement positive en x_0 .

On suppose que la fonction f s'annule en certains points de l'intervalle $[x_0, x_M]$. On note x_* le minimum de ces points.

En x_* l'équation (6.46) s'écrit :

$$0 = g(x_*) + \int_{x_0}^{\bar{x}_*} k(x, y) f(y) dy \quad (6.53)$$

Les fonctions k et g sont, par hypothèse, continues et strictement positives sur $[x_0, x_*]$, l'intégrale de (6.53) ne peut donc qu'être strictement positive, de plus g est strictement positive, le terme de droite de l'égalité (6.53) est donc strictement positif, ce qui est en contradiction avec son membre de gauche.

On conclut donc à l'inexistence de x_* et partant à la positivité de la solution f de l'équation (6.46).

Les hypothèses sont elles valides dans notre cas ?

La fonction k , de par sa définition, est strictement positive. Les fonctions g et g_i sont également continues mais pas nécessairement strictement positives. Néanmoins il est toujours possible d'imposer un pas de temps Δt tel qu'elles restent strictement positives.

La positivité est donc conditionnellement garantie par des petits pas de temps.

6.3.2.2 Conservation de la masse

On montre dans cette partie que l'équation intégrale (6.46) conserve la masse d'aérosols.

On note $x \mapsto \Delta q(x, t)$, défini par :

$$\forall x \geq x_0, \quad \Delta q(x, t) = m(x)n(x, t) - \sum_{i=1}^{n_e} q_i(x, t) \quad (6.54)$$

On suppose que la conservation de la masse est vérifiée au temps t , soit $\Delta q^t = 0$; Δq^{t+1} vérifie alors :

$$\Delta q^{t+1}(x) = \int_{x_0}^{\bar{x}} k(x, y) \Delta q^{t+1}(y) dy \quad (6.55)$$

car on vérifie

$$x \geq x_0, \quad m(x)g(x) = \sum_{i=1}^{n_e} g_i(x) \quad (6.56)$$

On montre que l'équation (6.55) admet une unique solution ([118]). Or une solution évidente (6.55) est la solution nulle, on en déduit que l'équation (6.46) conserve la masse.

6.3.3 Résolution en espace

Le problème est à présent de résoudre les équations intégrales obtenues. La fonction f est approchée sur chaque intervalle $[x_k, x_{k+1}]$ par des polynômes de degré 3 :

$$f(x) = Af_k + Bf_{k+1} + Cf_k'' + Df_{k+1}'' \quad (6.57)$$

avec

$$B = \frac{x - x_k}{h_k}, \quad A = 1 - B, \quad C = \frac{h_k^2}{6}(A^3 - A), \quad D = \frac{h_k^2}{6}(B^3 - B) \quad (6.58)$$

où f_k et f_k'' sont respectivement les valeurs de f et de sa dérivée seconde en x_k . Le nombre d'inconnues est donc $2 \times n_s$, il faut donc exhiber autant d'équations.

Tout d'abord, selon la théorie des splines cubiques, les dérivées secondes aux bornes du spectre d'aérosols $[x_0, x_M]$ sont fixées arbitrairement à 0 :

$$f_1'' = 0, \quad f_{n_s}'' = 0 \quad (6.59)$$

Les splines sont dits alors naturels. Les dérivées secondes restantes sont calculées à partir de l'hypothèse de continuité de la dérivée première en chaque point x_k , $k = 2, \dots, n_s - 1$:

$$\frac{h_{k-1}}{6}f_{k-1}'' + \frac{h_{k-1} + h_k}{3}f_k'' + \frac{h_k}{6}f_{k+1}'' = \frac{1}{h_{k-1}}f_{k-1} - \left(\frac{1}{h_{k-1}} + \frac{1}{h_k}\right)f_k + \frac{1}{h_k}f_{k+1} \quad (6.60)$$

qui se résume en

$$Pf = Qf'', \quad f^T = (f_1, \dots, f_{n_s}), \quad (f'')^T = (f_2'', \dots, f_{n_s-1}'') \quad (6.61)$$

où P et Q sont des matrices tridiagonales, de dimension respectives $(n_s - 2) \times n_s$ et $(n_s - 2)^2$. Les n_s équations restantes sont fournies par l'équation de Volterra (6.46) en chaque point de la discrétisation :

– en x_1 on obtient directement f_1 :

$$f_1 = g(x_1) = g_1 \quad (6.62)$$

– puis pour $k = 2, \dots, n_s$:

$$\begin{aligned} f_k &= g_k + \int_{x_1}^{\tilde{x}_k} k(x_k, y) f(y) dy \\ &= g_k + \sum_{j=1}^{k-2} \int_{x_j}^{x_{j+1}} k(x_k, y) f(y) dy + \int_{x_{k-1}}^{\tilde{x}_k} k(x_k, y) f(y) dy \\ &= g_k + \sum_{j=1}^{k-1} \left(A_j^k f_j + B_j^k f_{j+1} + C_j^k f_j'' + D_j^k f_{j+1}'' \right) \\ &= g_k + \underbrace{A_1^k}_{R_{k1}} f_1 + \sum_{j=2}^{k-1} \underbrace{(A_j^k + B_{j-1}^k)}_{R_{kj}} f_j + \underbrace{B_{k-1}^k}_{R_{kk}} f_k + \sum_{j=2}^{k-1} \underbrace{(C_j^k + D_{j-1}^k)}_{S_{kj-1}} f_j'' \end{aligned} \quad (6.63)$$

que l'on réécrit sous forme vectorielle en

$$Rf = Sf'' + g, \quad g^T = (g_1, \dots, g_{n_s}) \quad (6.64)$$

où R et S sont des matrices triangulaires inférieures, de dimension respectives $(n_s)^2$ et $n_s \times (n_s - 2)$, formées respectivement à partir des coefficients A_j^k , B_j^k et C_j^k , D_j^k . Ces coefficients, au nombre de $2(n_s - 1)n_s - 4$, doivent être recalculés à chaque pas de temps. On détaille leur calcul en annexe C.

On résoud alors le système constitué de (6.61) et (6.64) :

$$Rf = Sf'' + g, \quad Pf = Qf'' \quad (6.65)$$

On note que les matrices P et Q ne dépendent que de la discrétisation du spectre d'aérosols, elles peuvent donc être pré-calculées. On note T la matrice $Q^{-1}P$ de dimension $(n_s - 2) \times n_s$. Le vecteur f est alors solution de :

$$(R - ST)f = g \quad (6.66)$$

où la matrice $(R - ST)$ est a priori pleine, mais se trouve être la même pour chaque densité (à un coefficient multiplicatif près, voir annexe C).

6.3.4 Plan de l'algorithme

Les résultats précédents permettent de mettre sur pied l'algorithme suivant pour la résolution des équations de la GDE (4.18) et (4.19) sur un pas de temps Δt :

1. Calcul des coefficients A_j^k , B_j^k , C_j^k et D_j^k .
2. Calcul de la matrice $(R - ST)$ et décomposition LU.
3. Calcul de p^t en chaque point de discrétisation.
4. Résolution de la densité numérique :
 - (a) Calcul de g aux n_s points de collocation.
 - (b) Résolution du système (6.66) pour la densité numérique.
5. Résolution de la densité massique en X_i , $i = 1, \dots, n_e - 1$:
 - (a) Calcul de g_i aux n_s points de collocation,
 - (b) Résolution du système (6.66) pour la densité massique de X_i ,
6. Calcul de la densité massique en X_{n_e} par conservation de la masse.

Le coût de cet algorithme est donc le calcul de $2(n_s - 1)n_s - 4$ coefficients, la décomposition LU d'une matrice et n_e résolutions LU.

Remarques

Le calcul des fonctions g et g_i est détaillé en annexe C.

Cet algorithme peut être limité au splines d'ordre 1, ce qui revient à annuler les dérivées secondes dans les formules précédentes. Dans ce cas, le système (6.65) se réduit à

$$Rf = g \quad (6.67)$$

qui se résoud d'autant plus facilement que R est triangulaire inférieure, faisant ainsi l'économie d'une décomposition LU.

Néanmoins les densités ne sont alors plus $\mathbf{C}^1$ continues (dérivée première discontinue aux points de collocation), ce qui rend difficile l'évaluation de la dérivée partielle des fonctions g et g_i . Pour cette raison nous avons conservé les splines cubiques.

6.3.5 Tests numériques

La convergence de la méthode de collocation avec splines cubiques est de même caractérisée sur la solution multi-composée précédente.

Les coefficients A_j^k , B_j^k , C_j^k et D_j^k sont approchés par une quadrature de Gauss-Legendre à quatre points.

La figure 6.5 représente la RMS en fonction du temps CPU pour différents nombre de points de collocation. En comparant cette figure à la figure 6.3 relative à la méthode spectrale, on note que la collocation sur splines cubiques, semble être la plus efficace. Par exemple pour une RMS de 0.2 le temps de calcul de la méthode spectrale est, d'après la figure 6.3, de l'ordre de 1 seconde, contre moins de 0.1 seconde pour les splines cubiques.

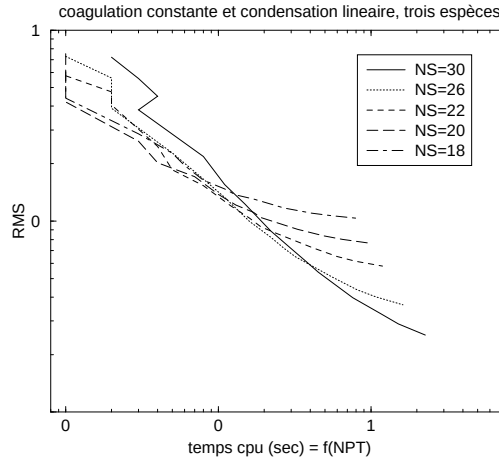


FIG. 6.5: RMS versus temps CPU pour différents valeurs de NS

La RMS est également susceptible de dépendre de la quadrature choisie pour approcher les coefficients. La figure 6.6 représente la RMS en fonction du temps CPU pour différents nombre de points de quadrature.

Comme pour la méthode précédente on observe que l'augmentation du nombre de points de quadrature n'améliore plus l'erreur à partir d'un certain seuil. Le bon nombre de points de quadrature correspond donc au minimum observé.

6.4 Splitting des processus

Le découplage des processus physiques des aérosols, ou *splitting* des processus, est souvent employé afin d'utiliser la méthode numérique qui convient le mieux à chaque processus, mais elle introduit une erreur de splitting.

L'objet de cette section est d'étudier l'erreur de splitting pour la GDE sur la base des algorithmes développés pour une résolution couplée.

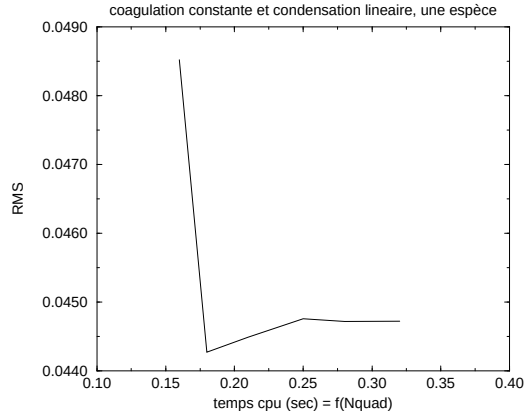


FIG. 6.6: RMS versus temps CPU

6.4.1 Principe

Le splitting consiste à résoudre chaque processus séparément sur un pas de temps Δt . Par exemple la coagulation/condensation de la distribution numérique d'aérosols peut être découplée de la façon suivante :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_{\text{coag}} + \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_{\text{cond}} \quad (6.68)$$

où les processus de coagulation et condensation peuvent être représentés par des opérateurs :

$$\left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_{\text{coag}} = An, \quad \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_{\text{cond}} = Bn \quad (6.69)$$

dont la forme dépend de la discrétisation du spectre d'aérosols choisie pour le processus. On suppose dans la suite que ces opérateurs sont constants sur chaque pas de temps.

Il existe différents schémas de splitting suivant l'ordre de résolution ([119]), un des plus simples consiste à résoudre sur un pas de temps l'un des processus ($\tilde{n}^{t+1}$) puis l'autre en se servant de $\tilde{n}^{t+1}$ comme condition initiale. Par exemple :

$$\tilde{n}^{t+1} = e^{A\Delta t} n^t, \quad n^{t+1} = e^{B\Delta t} \tilde{n}^{t+1} \quad (6.70)$$

soit

$$n^{t+1} = e^{B\Delta t} e^{A\Delta t} n^t \quad (6.71)$$

En comparaison la résolution couplée de (6.68) donnerait :

$$n^{t+1} = e^{(A+B)\Delta t} n^t \quad (6.72)$$

L'erreur de splitting proprement dite est la différence entre solutions couplée et splittée, proportionnelle à :

$$|e^{(A+B)\Delta t} - e^{B\Delta t} e^{A\Delta t}| \quad (6.73)$$

Cette erreur est nulle lorsque les opérateurs commutent, i.e. $AB = BA$, car alors $e^{A+B} = e^A e^B = e^B e^A$, ce qui est faux en général.

On conçoit que l'erreur de splitting est d'autant plus grande que les processus physiques des aérosols sont effectivement couplés, c'est-à-dire qu'ils agissent sur les mêmes parties du spectre de taille d'aérosols avec des temps caractéristiques similaires ([120]).

6.4.2 Tests

On effectue des tests numériques sur la base de la solution analytique de coagulation et condensation linéaires, pour laquelle il existe un véritable couplage entre ces deux processus (cf. partie 3.4).

Ce cas est résolu de manière couplée et splittée à l'aide de la méthode de collocation spectrale 6.2 avec $n_s = 30$ points de discrétisation. L'erreur quadratique relative entre deux solutions n_1 et n_2 est définie par

$$\text{rms} = \sqrt{\int_{m_0}^{\infty} \left(\frac{n_1(m) - n_2(m)}{\max(n_1(m), n_2(m), n_{\text{tol}})} \right)^2 dm} \quad (6.74)$$

La figure 6.7 illustre l'évolution de la densité numérique d'aérosols après un temps de simulation de 1500 secondes. Les temps caractéristiques de chaque processus ont été choisis égaux à 3000 secondes. La masse moyenne d'aérosols de la distribution initiale correspond à un aérosol de diamètre $0.01\mu m$.

La figure 6.8 illustre l'erreur relative par rapport à la solution exacte de la solution couplée et des solutions splittées pour différents pas de temps de splitting. Le pas de temps interne à chaque processus reste fixé à 1 seconde.

Plus le pas de splitting est fin, plus l'erreur de la solution splittée diminue, celle-ci peut même se trouver inférieure à celle de la solution couplée. On observe que l'ordre de résolution splittée coag/cond donne de meilleurs résultats, même meilleur que la solution couplée en dessous de 100 secondes, que l'ordre inverse.

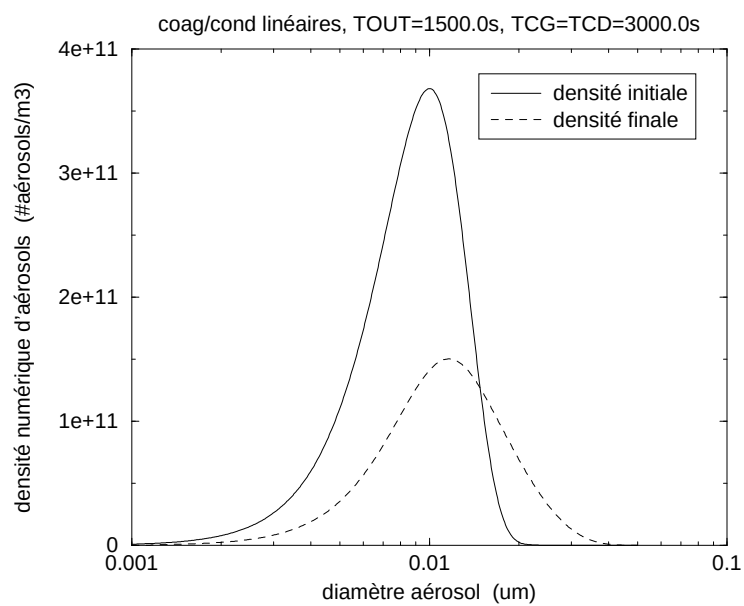


FIG. 6.7: Simulation solution exacte

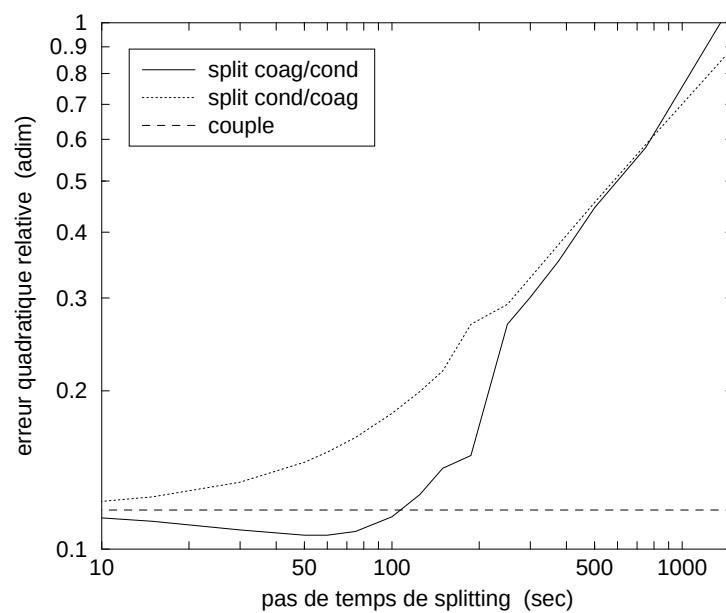


FIG. 6.8: RMS splitting-vs-exact suivant le pas de temps de splitting

La figure 6.9 montre le comportement de l'erreur par rapport à la solution exacte lorsque l'on fait varier le rapport entre les temps caractéristiques de coagulation et condensation. Plus ce rapport s'écarte de l'unité plus les erreurs sont grandes, ce qui correspond à un découplage des dynamiques.

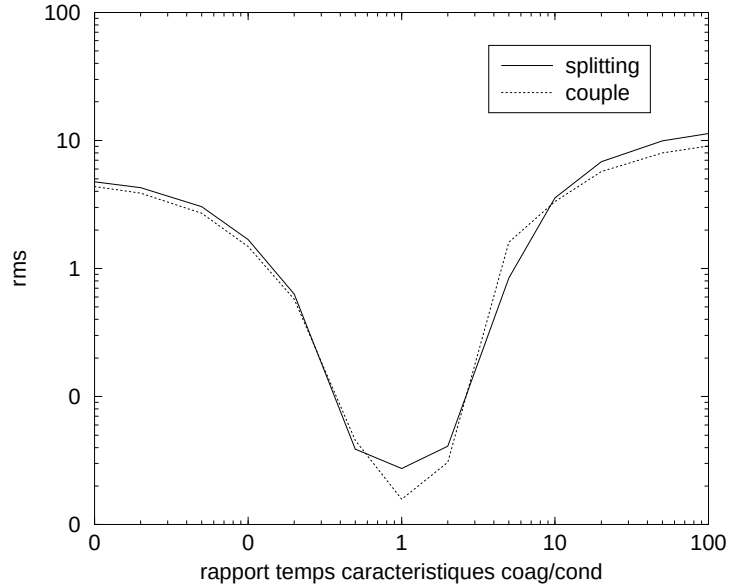


FIG. 6.9: RMS splitting(coag-cond)-vs-exact suivant le rapport entre temps caractéristiques

L'erreur dans le cas du splitting est presque toujours supérieure à celle du cas couplé, ce qui correspond à l'erreur supplémentaire due au splitting. Néanmoins on constate que les erreurs dans les deux cas se comportent de la même façon, ce qui laisse penser que la résolution couplée n'apporte pas de gain significatif par rapport à une approche découplée, tout particulièrement lorsque les temps caractéristiques des processus sont d'ordre différents.

La figure 6.10 montre l'erreur relative entre solutions couplées et splittées pour différents pas de temps de splitting. Le pas de temps de splitting est fixé à 100 secondes. Nous nous sommes placé dans un cas où la condensation est le phénomène le plus lent (même si cela ne correspond pas à la Physique). Cette figure met en évidence qu'il est préférable de résoudre en premier le processus le plus lent, ici la condensation, afin de minimiser l'erreur (6.73) propre au splitting ([120]).

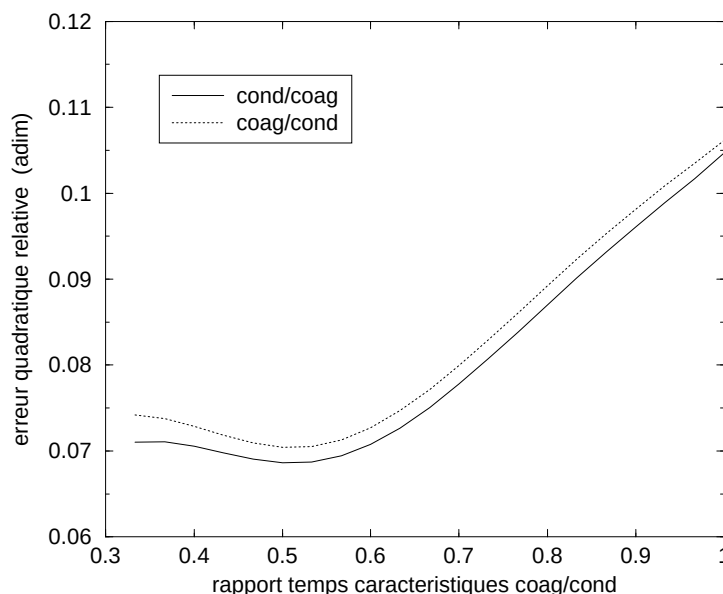


FIG. 6.10: RMS couplé/exact suivant le rapport entre temps caractéristiques

6.5 Conclusion

Les méthodes variationnelles permettent de résoudre de manière couplée la GDE. Nous avons présenté une méthode de collocation spectrale (6.2) associée à l'utilisation d'algorithme implicite en temps.

Néanmoins la comparaison avec la méthode de collocation spectrale (6.3) met en évidence le coût calcul du jacobien. Par ailleurs la forme (6.33) de celui-ci ne tient pas compte de la dépendance des transferts de masse I_i^k en fonction de la composition de l'aérosol $(q_1^k, \dots, q_{n_e}^k)$. Si cette dépendance n'est pas négligeable (cf. chapitre 8), les parties $\partial f_i / \partial q_j$, $j \neq i$ du jacobien ne sont pas nulles.

Une seconde limitation des approches couplées par la méthode de collocation spectrale (6.2) est par ailleurs l'instabilité numérique de la condensation/évaporation, déjà notée dans [92], qui apparaît tout particulièrement en échelle logarithmique.

Ces instabilités sont liées à la sensibilité aux coefficients de condensation/évaporation (6.25), qui viennent du terme d'advection. La condensation linéaire est le seul cas pour lequel ces instabilités n'apparaissent pas. Afin de pallier à cet inconvénient il est possible d'évaluer le terme d'advection (6.25) à l'aide d'un limiteur de flux (8.2.2), ce qui en pratique stabilise la conden-

sation, mais introduit une contrainte de type CFL sur le pas de temps. En outre, les limiteurs de flux n'étant pas différentiables facilement, il n'est plus possible d'utiliser un schéma implicite (cf. chapitre 8 pour plus de précision).

Enfin, les tests de splitting montrent que la résolution de manière couplée n'apporte pas de gain significatif par rapport à une résolution splittée, le tout étant de bien choisir le pas de temps de splitting. De manière cohérente avec ces résultats, les chapitres suivants sont consacrés aux méthodes numériques spécifiques à chaque processus.

Chapitre 7

Approche sectionnelle pour la coagulation

Résumé

Ce chapitre est consacré à l'étude des méthodes sectionnelles pour la coagulation. Il est organisé de la façon suivante : dans la première partie je rappelle le principe général de cette méthode ainsi que les différents cas rencontrés dans la littérature, dans la seconde partie on mène quelques tests pour la coagulation brownienne.

Sommaire

7.1	Introduction	179
7.2	Principe général	179
7.2.1	Discrétisation	179
7.2.2	Schéma de fermeture	181
7.2.3	Calcul des coefficients de coagulation	182
7.2.3.1	Les coefficients de Jacobson [46]	183
7.2.3.2	Les coefficients de Fernandez-Diaz [79]	184
7.2.3.3	Les coefficients de Stratton [85]	187
7.2.4	Couples de coagulation	189
7.2.4.1	Cas général	190
7.2.4.2	Cas des boîtes géométriques	190
7.2.5	Résolution en temps	193
7.3	Tests numériques	194
7.3.1	Comportement dynamique	195
7.3.2	Sensibilité aux coefficients de partition	195

7.4 Conclusion	197
---------------------------------	------------

7.1 Introduction

Les approches sectionnelles ont tout d'abord été appliquées à l'équation de la densité numérique d'aérosol (4.18), en se restreignant au seul processus de coagulation ([81]), puis à l'ensemble des processus ([83]), et enfin au cas des aérosols multi-composés ([84]). Mais le traitement de la condensation/évaporation par cette méthode entraîne de la diffusion numérique. Le choix d'une méthode lagrangienne, plus adaptée pour ce dernier processus, se pose alors, mais se révèle incompatible avec le traitement eulérien de la coagulation.

On se limite donc dans cette partie au processus de coagulation, la condensation/évaporation étant traitée au chapitre suivant.

Le principe général des méthodes sectionnelles consiste à diviser le spectre de taille des aérosols en plusieurs sections ou boîtes, puis d'établir les équations correspondant aux quantités intégrées sur chaque boîte. Les différentes façons de procéder afin d'obtenir un système d'équations fermé (i.e. sur les seules quantités intégrées) donnent lieu à différentes méthodes ([85, 110, 79]).

La simplicité des équations obtenues a contribué au développement de ces méthodes dans le cadre de la pollution atmosphérique, où la stabilité et le coût calcul des modèles est toujours un critère déterminant.

7.2 Principe général

Dans cette partie, largement formelle, l'objectif est d'exposer le principe général des méthodes sectionnelles et de montrer comment s'y rattachent les différents modèles rencontrés dans la littérature.

7.2.1 Discrétisation

Le spectre d'aérosols est divisé en n_b boîtes $[x_k^-, x_k^+]$. La continuité des boîtes impose $x_{k-1}^+ = x_k^-$. La plus petite taille correspond à celle de nucléation, $x_1^- = x_0$, la plus grande taille correspond à celle pour laquelle la densité d'aérosols s'annule $x_{n_b}^+ = x_M$.



FIG. 7.1: Discrétisation de boîtes.

On définit sur chaque boîte k les quantités intégrées :

$$N^k(t) \triangleq \int_{x_k^-}^{x_k^+} n(x, t) dx, \quad Q_i^k(t) \triangleq \int_{x_k^-}^{x_k^+} q_i(x, t) dx \quad (7.1)$$

qui sont respectivement la concentration numérique d'aérosols et la concentration massique en espèce X_i pour les aérosols de taille comprise entre x_k^- et x_k^+ .

Pour obtenir l'équation de N^k , on intègre (4.18) sur $[x_k^-, x_k^+]$:

$$\begin{aligned} \frac{dN^k}{dt}(t) = & \int_{x_k^-}^{x_k^+} \left(\mathbf{E}(x \geq \ln 2 + x_0) \int_{x_0}^{\tilde{x}} K(y, z) n(y, t) n(z, t) dy \right) dx \\ & - \int_{x_k^-}^{x_k^+} \left(n(x, t) \int_{x_0}^{x_M} K(x, y) n(y, t) dy \right) dx \end{aligned} \quad (7.2)$$

qui peut être réécrite en

$$\begin{aligned} \frac{dN^k}{dt}(t) = & \frac{1}{2} \sum_{j_1=1}^k \sum_{j_2=1}^k \int_{x_{j_1}^-}^{x_{j_1}^+} \int_{x_{j_2}^-}^{x_{j_2}^+} K(y, z) n(y, t) n(z, t) \mathbf{E}(A_{yz}^k) dy dz \\ & - \sum_{j=1}^{n_b} \int_{x_k^-}^{x_k^+} \int_{x_j^-}^{x_j^+} K(x, y) n(x, t) n(y, t) dx dy \end{aligned} \quad (7.3)$$

avec

$$A_{yz}^k \equiv e^{x_k^-} \leq e^y + e^z < e^{x_k^+} \quad (7.4)$$

et $A \mapsto \mathbf{E}(A)$ une fonction valant 1 si l'assertion A est satisfaite, 0 sinon.

Le facteur $\frac{1}{2}$ qui apparaît une fraction au passage de (7.2) à (7.3) vient du changement de variable $(x, y) \rightarrow (y, z)$ entre ces équations.

De même l'équation de Q_i^k s'obtient à partir de (4.19) :

$$\begin{aligned} \frac{dQ_i^k}{dt}(t) = & \sum_{j_1=1}^k \sum_{j_2=1}^k \int_{x_{j_1}^-}^{x_{j_1}^+} \int_{x_{j_2}^-}^{x_{j_2}^+} K(y, z) q_i(y, t) n(z, t) \mathbf{E}(A_{yz}^k) dy dz \\ & - \sum_{j=1}^{n_b} \int_{x_k^-}^{x_k^+} \int_{x_j^-}^{x_j^+} K(x, y) q_i(x, t) n(y, t) dx dy \end{aligned} \quad (7.5)$$

Jusqu'à présent les équations obtenues (7.3) et (7.5) sont exactes, mais ne sont pas fermées. Il reste à exprimer les densités continues à partir des quantités intégrées, c'est-à-dire à exhiber un schéma de fermeture.

7.2.2 Schéma de fermeture

Le schéma de fermeture consiste le plus souvent à écrire la densité numérique sur chaque boîte de la façon suivante :

$$x \in [x_k^-, x_k^+] , \quad n(x, t) = N^k(t) f_k(x) \quad (7.6)$$

où $x \mapsto f_k(x)$ est une fonction indépendante du temps vérifiant :

$$\int_{x_k^-}^{x_k^+} f_k(y) dy = 1 \quad (7.7)$$

ce qui en fait une densité de probabilité, c'est-à-dire que $f_k(y) dy$ représente la probabilité que les aérosols de la boîte k aient pour taille (logarithme de la masse) y à dy près.

De même pour les densités massiques on définit des fonctions $x \mapsto g_k(x)$ telles que

$$x \in [x_k^-, x_k^+] , \quad q_i(x, t) = Q_i^k(t) g_k(x) , \quad q(x, t) = Q^k(t) g_k(x) \quad (7.8)$$

vérifiant

$$\int_{x_k^-}^{x_k^+} g_k(y) dy = 1 \quad (7.9)$$

Néanmoins les fonctions f_k et g_k ne peuvent être choisies de manière indépendante. En effet les relations

$$q(x, t) = m n(x, t) , \quad \sum_{i=1}^{n_c} m_i(x, t) = m , \quad m = e^x \quad (7.10)$$

impliquent d'une part

$$Q^k(t) = \int_{x_k^-}^{x_k^+} q(x, t) dx = N^k(t) \underbrace{\int_{x_k^-}^{x_k^+} e^x f_k(x) dx}_{m^k} \quad (7.11)$$

où m^k est la masse moyenne des aérosols de la boîte k induite par la densité f_k , et d'autre part :

$$g_k(x) = \frac{N^k}{Q^k} e^x f_k(x) = \frac{e^x}{m^k} f_k(x) \quad (7.12)$$

On peut définir la masse en moyenne en espèce X_i des aérosols de la boîte k :

$$m_i^k(t) \triangleq \int_{x_k^-}^{x_k^+} m_i(x, t) f_k(y) dy \quad (7.13)$$

qui dépend du temps, contrairement à m^k , et vérifie d'après 7.10 :

$$\sum_{i=1}^{n_c} m_i^k(t) = m^k, \quad Q_i^k(t) = m_i^k(t) N^k(t) \quad (7.14)$$

Cette approche est la plus rigoureuse. Néanmoins, puisque l'on ne s'intéresse qu'aux quantités intégrées, il apparaît plus intéressant de ne pas respecter la relation (7.12). Dans ce cas la masse moyenne m^k dépend a priori du temps et apporte une information supplémentaire sur les aérosols de la boîte k . Dans la suite nous prenons donc simplement $g_k = f_k$.

Les équations (7.3) et (7.5) deviennent respectivement :

$$\frac{dN^k}{dt}(t) = \frac{1}{2} \sum_{j_1=1}^k \sum_{j_2=1}^k X_{j_1 j_2}^k N^{j_1} N^{j_2} - N^k \sum_{j=1}^{n_b} X_{kj} N^j \quad (7.15)$$

et

$$\frac{dQ_i^k}{dt}(t) = \sum_{j_1=1}^k \sum_{j_2=1}^k X_{j_1 j_2}^k Q_i^{j_1} N^{j_2} - Q_i^k \sum_{j=1}^{n_b} X_{kj} N^j \quad (7.16)$$

où les coefficients de coagulation $X_{j_1 j_2}^k$ et X_{kj} sont définis par :

$$\begin{aligned} X_{j_1 j_2}^k &\triangleq \int_{x_{j_1}^-}^{x_{j_1}^+} \int_{x_{j_2}^-}^{x_{j_2}^+} K(y, z) f_{j_1}(y) f_{j_2}(z) \mathbf{E}(A_{yz}) dy dz \\ X_{kj} &\triangleq \int_{x_k^-}^{x_k^+} \int_{x_j^-}^{x_j^+} K(x, y) f_k(x) f_j(y) dx dy \end{aligned} \quad (7.17)$$

Ils dépendent implicitement du temps par le noyau de coagulation, et vérifient les propriétés :

$$X_{j_1 j_2}^k = X_{j_2 j_1}^k, \quad \sum_{k=1}^{n_b} X_{j_1 j_2}^k = X_{j_1 j_2} \quad (7.18)$$

Les équations (7.15) et (7.16) forment donc le système recherché dans lequel n'apparaissent que les quantités intégrées. Les méthodes sectionnelles diffèrent suivant la façon de calculer les coefficients de coagulation.

7.2.3 Calcul des coefficients de coagulation

Tout d'abord, notons que du fait de leur propriétés (7.18), seuls les coefficients $X_{j_1 j_2}^k$, $j_1 \leq j_2$ ont besoin d'être calculés, soit en tout $\frac{n_b(n_b+1)(n_b+2)}{6}$ coefficients.

Les coefficients de coagulation (7.17) peuvent être calculés au moyen d'une quadrature appropriée. Néanmoins la dépendance implicite en temps des coefficients obligerait à les recalculer à chaque pas de temps, ce que l'on souhaite éviter en raison du coût calcul de plusieurs intégrales doubles.

La méthode la plus utilisée consiste à approcher le noyau de coagulation sur le domaine d'intégration par sa valeur aux points moyens x^k de chaque intervalle :

$$(y, z) \in [x_{j_1}^-, x_{j_1}^+] \times [x_{j_2}^-, x_{j_2}^+] , \quad K(y, z) \simeq K(x^{j_1}, x^{j_2}) \quad (\triangleq K_{j_1 j_2}) \quad (7.19)$$

Comme le point moyen x^k , logarithme de la masse moyenne $m^k(t)$, représente la masse d'aérosols la plus probable dans la boîte k , on est assuré que le noyau $K_{j_1 j_2}$ est bien représentatif de la coagulation entre les boîtes j_1 et j_2 .

Cette approximation est justifiée par le fait que le noyau de coagulation, contrairement à celui de condensation, ne présente pas de fortes variations (cf. chapitre 3). Elle est aussi d'autant plus valide que la largeur des boîtes est prise petite.

On en déduit

$$X_{j_1 j_2}^k \simeq K_{j_1 j_2} f_{j_1 j_2}^k , \quad X_{kj} = K_{kj} \quad (7.20)$$

où $f_{j_1 j_2}^k$ est appelé *coefficient de partition* :

$$f_{j_1 j_2}^k \triangleq \int_{x_{j_1}^-}^{x_{j_1}^+} \int_{x_{j_2}^-}^{x_{j_2}^+} f_{j_1}(y) f_{j_2}(z) \mathbf{E}(A_{yz}) dy dz , \quad \sum_{k=1}^{n_s} f_{j_1 j_2}^k = 1 \quad (7.21)$$

Il ne dépend que de la discrétisation du spectre d'aérosols, et du type de fonction f_k choisi. C'est ce choix qui donne lieu à différentes méthodes que nous exposons dans la suite.

7.2.3.1 Les coefficients de Jacobson [46]

La coagulation des boîtes j_1 et j_2 donne une boîte $(j_1 j_2)$ de bornes :

$$m_{j_1 j_2}^\pm = m_{j_1}^\pm + m_{j_2}^\pm , \quad x_{j_1 j_2}^\pm = \ln(m_{j_1 j_2}^\pm) \quad (7.22)$$

L'intersection de cette boîte avec une autre boîte k , si elle existe, est délimitée par :

$$m_{lo} = \max(m_{j_1 j_2}^-, m_k^-) , \quad m_{hi} = \min(m_{j_1 j_2}^+, m_k^+) \quad (7.23)$$

Dans [46] Jacobson calcule le coefficient de partition $f_{j_1 j_2}^k$ comme le rapport entre la largeur de l'intersection des boîtes k et $(j_1 j_2)$, et la largeur totale de $(j_1 j_2)$ (figure 7.2) :

$$f_{j_1 j_2}^k \simeq \frac{m_{hi} - m_{lo}}{m_{j_1 j_2}^+ - m_{j_1 j_2}^-} \quad (7.24)$$

Cette expression est basée sur le spectre linéaire de masse d'aérosols. Lorsque ce spectre est large, il est plus judicieux de l'écrire par rapport au logarithme de la masse d'aérosols :

$$f_{j_1 j_2}^k \simeq \frac{x_{hi} - x_{lo}}{x_{j_1 j_2}^+ - x_{j_1 j_2}^-} \quad (7.25)$$

afin que les grosses masses d'aérosols n'écrasent pas les petites lorsque $j_1 \ll j_2$.

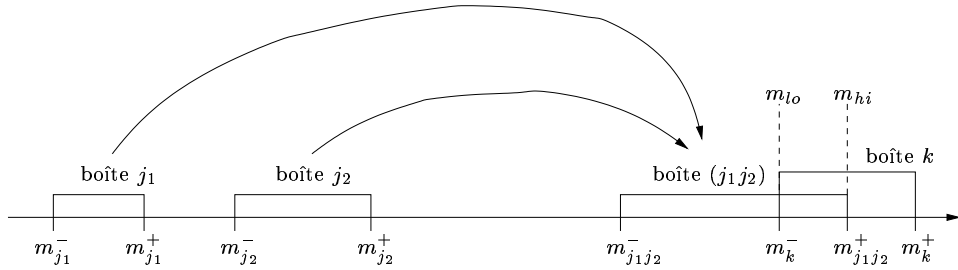


FIG. 7.2: Coagulation de deux boîtes j_1 et j_2 .

On montre dans la suite que cette approximation ne correspond à aucune fonction f_k particulière et est, en ce sens, relativement arbitraire.

7.2.3.2 Les coefficients de Fernandez-Diaz [79]

Dans [79] Fernandez-Diaz calcule des coefficients de partition correspondant à des fonctions f_k constante :

$$f_k(x) = \begin{cases} 1/h_k & , \text{ si } x \in [x_k^-, x_k^+] , \quad h_k = x_k^+ - x_k^- \\ 0 & , \text{ sinon} \end{cases} \quad (7.26)$$

Nous développons dans la suite une méthode de calcul générale s'appuyant sur une interprétation probabiliste des coefficients de partition.

On rappelle que

$$\sum_{k=1}^{n_b} f_{j_1 j_2}^k = 1 \quad (7.27)$$

Le coefficient $f_{j_1 j_2}^k$ peut donc s'interpréter comme la probabilité que la coagulation entre aérosols de la boîte j_1 (de loi de probabilité f_{j_1}) et (de loi de probabilité f_{j_2}) j_2 arrive dans la boîte k .

On note de même $f_{j_1 j_2}$ la loi de probabilité de la coagulation des boîtes j_1 et j_2 . Plus précisément, $f_{j_1 j_2}$ est la loi de probabilité de la variable aléatoire

$x = \ln(e^y + e^z)$ où y et z ont respectivement f_{j_1} et f_{j_2} pour lois de probabilité. $f_{j_1 j_2}$ est donc définie par :

$$f_{j_1 j_2}(x) = \int_0^\infty \left(f_{j_1}(y) f_{j_2}(z) + f_{j_1}(z) f_{j_2}(y) \right) dy, \quad z = \ln(e^x - e^y) \quad (7.28)$$

Les coefficients de partition se déduisent de la loi $f_{j_1 j_2}$ par intégration :

$$f_{j_1 j_2}^k = \int_{x_{lo}}^{x_{hi}} f_{j_1 j_2}(x) dx \quad (7.29)$$

Pour des fonctions constantes (7.26), l'égalité 7.28 se réduit à

$$f_{j_1 j_2}(x) = \frac{1}{h_{j_1} h_{j_2}} \left[\int_{x_{j_1}^-}^{x_{j_1}^+} \mathbf{E}(A_2) dy + \int_{x_{j_2}^-}^{x_{j_2}^+} \mathbf{E}(A_1) dy \right] \quad (7.30)$$

avec

$$A_1 \equiv x_{j_1}^- \leq z < x_{j_1}^+, \quad A_2 \equiv x_{j_2}^- \leq z < x_{j_2}^+ \quad (7.31)$$

La fonction $\mathbf{E}$ a pour effet de restreindre l'intervalle d'intégration $[x_{j_1}^-, x_{j_1}^+]$ à $[x_a, x_b]$ et $[x_{j_2}^-, x_{j_2}^+]$ à $[y_b, y_a]$, de sorte que :

$$f_{j_1 j_2}(x) = \frac{1}{h_{j_1} h_{j_2}} \left[x_b - x_a + y_a - y_b \right] \quad (7.32)$$

Les bornes d'intégrations x_a et x_b , y_a et y_b peuvent s'interpréter géométriquement comme les abscisses et les ordonnées des points A et B des figures 7.2.3.2, 7.2.3.2 et 7.2.3.2. On rassemble ces résultats dans le tableau suivant :

	Cas 1	Cas 2	Cas 3
e^{x_a}	$m_{j_1}^-$	$m_{j_1}^-$	$m - m_{j_2}^+$
e^{x_b}	$m - m_{j_2}^-$	$m_{j_1}^+$	$m_{j_1}^+$
e^{y_a}	$m - m_{j_1}^-$	$m - m_{j_1}^-$	$m_{j_2}^+$
e^{y_b}	$m_{j_2}^-$	$m - m_{j_1}^+$	$m - m_{j_1}^+$

TAB. 7.1: Coordonnées des points A et B .

On distingue plusieurs cas suivant la valeur de m , $m = e^x$:

– Cas n°1 : si $m \in [m_{j_1 j_2}^-, m_{j_1}^+ + m_{j_2}^-]$:

$$f_{j_1 j_2}(x) = \frac{1}{h_{j_1} h_{j_2}} \left[\ln(e^x - m_{j_2}^-) + \ln(e^x - m_{j_1}^-) - x_{j_1 j_2}^- \right] \quad (7.33)$$

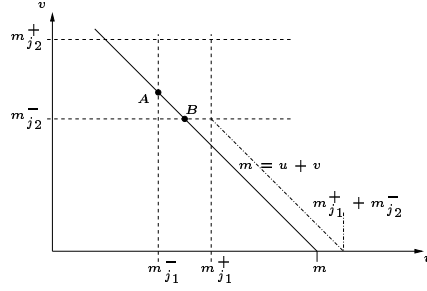


FIG. 7.3: Bornes d'intégration, premier cas.

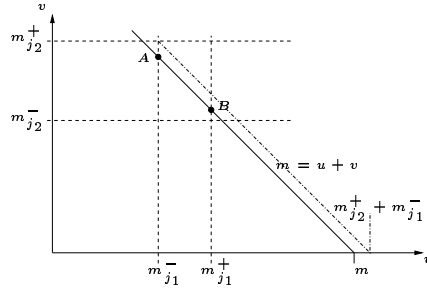


FIG. 7.4: Bornes d'intégration, deuxième cas.

- Cas n°2 : si $m \in [m_{j_1}^+ + m_{j_2}^-, m_{j_1}^- + m_{j_2}^+]$:

$$f_{j_1 j_2}(x) = \frac{1}{h_{j_1} h_{j_2}} \left[h_{j_1} + \ln(e^x - m_{j_1}^-) - \ln(e^x - m_{j_1}^+) \right] \quad (7.34)$$

- Cas n°3 : si $m \in [m_{j_1}^- + m_{j_2}^+, m_{j_1}^+ + m_{j_2}^-]$:

$$f_{j_1 j_2}(x) = \frac{1}{h_{j_1} h_{j_2}} \left[x_{j_1 j_2}^+ - \ln(e^x - m_{j_2}^+) - \ln(e^x - m_{j_1}^+) \right] \quad (7.35)$$

La fonction $f_{j_1 j_2}$ ainsi définie n'est pas intégrable, mais le gain ici est de remplacer des intégrales doubles (7.21) par des intégrales simples (7.29).

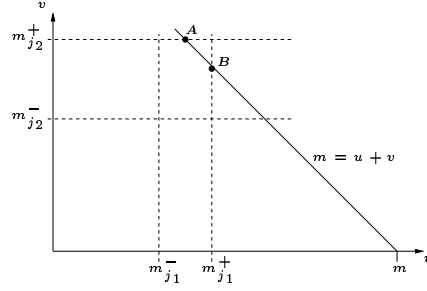


FIG. 7.5: Bornes d'intégration, troisième cas.

7.2.3.3 Les coefficients de Stratton [85]

Les coefficients calculés par Stratton dans [85] se basent sur les fonctions f_k de forme exponentielle :

$$f_k(x) = \begin{cases} \frac{e^x}{\Delta m_k} & , \text{ si } x \in [x_k^-, x_k^+] , \quad m_k^\pm = e^{x_k^\pm} \\ 0 & , \text{ sinon} \end{cases} , \quad \Delta m_k = m_k^+ - m_k^- \quad (7.36)$$

Remarquons que cela revient à une fonction f_k contante par rapport au spectre linéaire de masse des aérosols :

$$x \in [x_k^-, x_k^+] , \quad f_k(x) dx = f_k(m) dm \implies f_k(m) = \frac{1}{\Delta m_k} \quad (7.37)$$

La loi de probabilité $f_{j_1 j_2}$ par rapport au spectre linéaire de masse est donc celle de la variable aléatoire $u + v$ où u et v ont respectivement f_{j_1} et f_{j_2} pour loi de probabilités :

$$f_{j_1 j_2}(m) = \int_0^\infty f_{j_1}(u) f_{j_2}(m - u) du \quad (7.38)$$

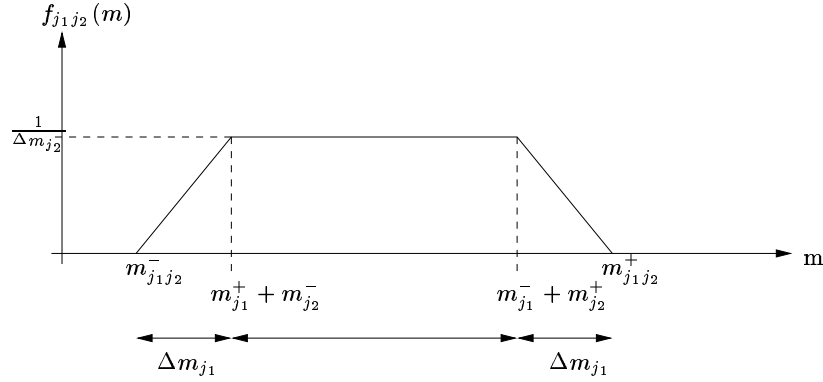
Soit après calculs :

– si $m \in [m_{j_1 j_2}^-, m_{j_1}^+ + m_{j_2}^-[$:

$$f_{j_1 j_2}(m) = \frac{1}{\Delta m_{j_1} \Delta m_{j_2}} (m - m_{j_1 j_2}^-) \quad (7.39)$$

– si $m \in [m_{j_1}^+ + m_{j_2}^-, m_{j_1}^- + m_{j_2}^+]$:

$$f_{j_1 j_2}(m) = \frac{1}{\Delta m_{j_2}} \quad (7.40)$$

FIG. 7.6: Loi de probabilité $f_{j_1 j_2}$

– si $m \in [m_{j_1}^-, m_{j_1}^+ + m_{j_2}^+]$:

$$f_{j_1 j_2}(m) = \frac{1}{\Delta m_{j_1} \Delta m_{j_2}} (m_{j_1}^+ - m) \quad (7.41)$$

On reconnaît une forme trapézoïdale (figure 7.6). Contrairement au cas précédent, la fonction $f_{j_1 j_2}$ peut facilement s'intégrer permettant une expression analytique des coefficients de partition. L'intégration de

$$f_{j_1 j_2}^k = \int_{m_{lo}}^{m_{hi}} f_{j_1 j_2}(m) dm \quad (7.42)$$

donne suivant les cas :

– si $m_k^- \in [m_{j_1 j_2}^-, m_{j_1}^+ + m_{j_2}^-]$:

$$f_{j_1 j_2}^k = \frac{1}{2} \frac{(m_k^+ - m_{j_1 j_2}^-)^2}{\Delta m_{j_1} \Delta m_{j_2}} \quad (7.43)$$

– si $m_k^- \in [m_{j_1}^+ + m_{j_2}^-, m_{j_1}^- + m_{j_2}^+]$:

$$f_{j_1 j_2}^k = \frac{1}{\Delta m_{j_2}} \left(m_k^+ - m_{j_2}^- - \frac{m_{j_1}^- + m_{j_1}^+}{2} \right) \quad (7.44)$$

– si $m_k^- \in [m_{j_1}^- + m_{j_2}^+, m_{j_1 j_2}^+]$:

$$f_{j_1 j_2}^k = 1 - \frac{1}{2} \frac{(m_k^+ - m_{j_1 j_2}^+)^2}{\Delta m_{j_1} \Delta m_{j_2}} \quad (7.45)$$

Remarque

Les coefficients de Stratton permettent aussi de mieux caractériser les coefficients de Jacobson. En effet, on remarque que la seule loi de probabilité $f_{j_1 j_2}$ qui conduise par intégration (7.42) aux coefficients (7.24) est la probabilité uniforme sur $[m_{j_1 j_2}^-, m_{j_1 j_2}^+]$. Or cette loi est discontinue, alors que par sa définition (7.38) la loi $f_{j_1 j_2}$ ne peut être que continue. On en déduit qu'il n'existe pas de fonctions f_k correspondant aux coefficients de Jacobson.

7.2.4 Couples de coagulation

Dans la partie précédente, nous avons développé différents coefficients de partition $f_{j_1 j_2}^k$. On conçoit par ailleurs que ce coefficient est nul lorsque la coagulation des boîtes j_1 et j_2 ne recouvre pas la boîte k . La double somme des équations (7.15) et (7.16) contient donc un certain nombre de termes nuls.

Afin d'éviter de sommer des termes nuls, une idée consiste à sommer uniquement sur les couples $(j_1 j_2)$ tels que $f_{j_1 j_2}^k > 0$, pour un indice k donné. les doubles sommes de (7.15) et (7.16) deviennent respectivement :

$$\begin{aligned} \sum_{j_1=1}^k \sum_{j_2=1}^k X_{j_1 j_2}^k N^{j_1} N^{j_2} &= 2 \sum_{j_1 < j_2} X_{j_1 j_2}^k N^{j_1} N^{j_2} + \sum_{j_1=1}^k X_{j_1 j_1}^k (N^{j_1})^2 \\ &= 2 \sum_{(j_1 j_2) \in C_k} X_{j_1 j_2}^k N^{j_1} N^{j_2} + \sum_{(j_1 j_1) \in C_k} X_{j_1 j_1}^k (N^{j_1})^2 \end{aligned} \quad (7.46)$$

et

$$\begin{aligned} \sum_{j_1=1}^k \sum_{j_2=1}^k X_{j_1 j_2}^k Q_i^{j_1} N^{j_2} &= \sum_{j_1 < j_2} X_{j_1 j_2}^k [Q_i^{j_1} N^{j_2} + Q_i^{j_2} N^{j_1}] + \sum_{j_1=1}^k f_{j_1 j_1}^k Q_i^{j_1} N^{j_1} \\ &= \sum_{(j_1 j_2) \in C_k} f_{j_1 j_2}^k [Q_i^{j_1} N^{j_2} + Q_i^{j_2} N^{j_1}] + \sum_{(j_1 j_1) \in C_k} f_{j_1 j_1}^k Q_i^{j_1} N^{j_1} \end{aligned} \quad (7.47)$$

avec C_k l'ensemble des couples $(j_1 j_2)$ tels que $f_{j_1 j_2}^k > 0$ et $j_1 \leq j_2$.

Cette façon de sommer revient à remplacer des sommes doubles par des sommes simples ne contenant que des termes non nuls, réduisant d'autant le coût calcul. Le tout maintenant est de calculer l'ensemble C_k associé à chaque boîte k . Cet ensemble ne dépend que de la discrétisation d'aérosols, et peut donc être précalculée. On donne dans la suite une méthode générale ainsi qu'une méthode propres aux boîtes dites géométriques.

7.2.4.1 Cas général

Dans le cas d'une discrétisation quelconque on peut par exemple employer l'algorithme de recherche suivant :

- boucle $j_2 = 1, \dots, n_b$:
- boucle $j_1 = 1, \dots, j_2$:
 - calcul de $m_{j_1 j_2}^-$ et $m_{j_1 j_2}^+$,
 - boucle $k = 1, \dots, n_b$:
 - calcul de $m_{lo} = \max(m_{j_1 j_2}^-, m_k^-)$
 - calcul de $m_{hi} = \min(m_{j_1 j_2}^+, m_k^+)$
 - si $m_{hi} \geq m_{lo}$ alors la couple $(j_1 j_2)$ appartient à l'ensemble C_k .
 - fin boucle sur k
- fin boucle sur j_1
- fin boucle sur j_2

Le coût de cet algorithme est proportionnel au cube du nombre de boîtes n_b .

7.2.4.2 Cas des boîtes géométriques

Les propriétés particulières des boîtes géométriques permettent de développer un algorithme moins coûteux pour le calcul des couples de l'ensemble C_k .

Les boîtes géométriques sont des boîtes dont les bornes sont géométriquement distribuées, i.e. elles vérifient la relation :

$$m_k^+ = q m_{k-1}^+, \quad m_1^+ = q m_1^-, \quad q > 1 \quad (7.48)$$

où q est la raison géométrique. On obtient également :

$$m_k^+ = q^{k-1} m_1^+, \quad m_k^- = q^{k-1} m_1^- \quad (7.49)$$

La coagulation des boîtes géométriques j_1 et j_2 est une boîte $(j_1 j_2)$ de bornes :

$$m_{j_1 j_2}^\pm = (q^{j_1-1} + q^{j_2-1}) m_1^\pm \quad (7.50)$$

On définit l'indice de boîte l par :

$$q^{l-1} = q^{j_1-1} + q^{j_2-1} \iff l = 1 + \frac{\ln(q^{j_1-1} + q^{j_2-1})}{\ln q} \quad (7.51)$$

et k la partie entière de l . Par définition $k \leq l < k+1$, ce qui conduit aux inégalités :

$$m_k^- \leq m_{j_1 j_2}^- < m_k^+, \quad m_{k+1}^- \leq m_{j_1 j_2}^+ < m_{k+1}^+ \quad (7.52)$$

Autrement dit, la coagulation de deux boîtes géométriques est toujours strictement comprise dans deux boîtes consécutives (figure 7.7). De plus pour

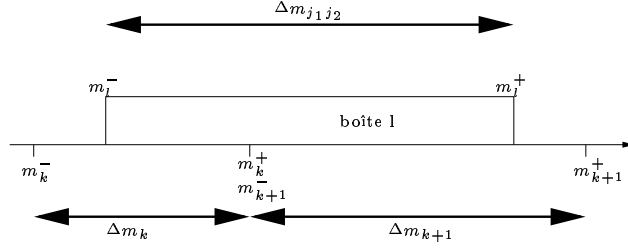


FIG. 7.7: Coagulation de deux boîtes géométriques.

$q \geq 2$ on montre que $k = \max(j_1, j_2)$, si $q = 2$ et $j_1 = j_2$ alors la boîte $(j_1 j_2)$ est exactement $j_2 + 1$.

On note respectivement A_k et B_k l'ensemble des couples de C_k tels que :

$$m_k^- \leq m_{j_1 j_2}^- < m_k^+, \quad m_k^- < m_{j_1 j_2}^+ \leq m_k^+ \quad (7.53)$$

soit

$$q^k \leq q^{j_1} + q^{j_2} < q^{k+1}, \quad q^{k-1} < q^{j_1} + q^{j_2} \leq q^k \quad (7.54)$$

Les ensembles A_k et B_k vérifient

$$A_k \cup B_k = C_k, \quad B_k = A_{k-1} \quad (7.55)$$



Donc il suffit de rechercher les couples de l'ensemble A_k . On cherche les couples de A_k sous la forme $(j - n, j)$ avec $0 \leq n \leq k - 1$, ceux-ci vérifient

$$q^k \leq q^{j-n} + q^j < q^{k+1} \quad (7.56)$$

soit

$$q^k \leq q^{j-n}(1 + q^n) < q^{k+1} \quad (7.57)$$

qui équivaut à

$$k \leq j - n + \frac{\ln(1 + q^n)}{\ln q} < k + 1 \quad (7.58)$$

On note l la partie entière de $\frac{\ln(1+q^n)}{\ln q}$, d'où :

$$l \leq \frac{\ln(1 + q^n)}{\ln q} < l + 1, \quad l \geq n \quad (7.59)$$

soit

$$j - n + l \leq j - n + \frac{\ln(1 + q^n)}{\ln q} < j - n + l + 1 \quad (7.60)$$

En comparant cette inégalité à (7.58) on déduit que la seule solution pour j est $k - l + n$. On a donc trouvé une solution à (7.56), ce qui fait k solutions de la forme $(j - n, j)$ lorsque n parcourt $(0, \dots, k - 1)$:

$$n \in (0, \dots, k - 1), \quad l = \text{ent}\left(\frac{\ln(1 + q^n)}{\ln q}\right), \quad \begin{cases} j_1 = k - l \\ j_2 = k + n - l \end{cases} \quad (7.61)$$

Or l'ensemble des couples $(j - n, j)$, $j = (1, \dots, k)$ lorsque n parcourt $(0, \dots, k - 1)$ opère une partition de l'ensemble A_k (figure 7.2.4.2).

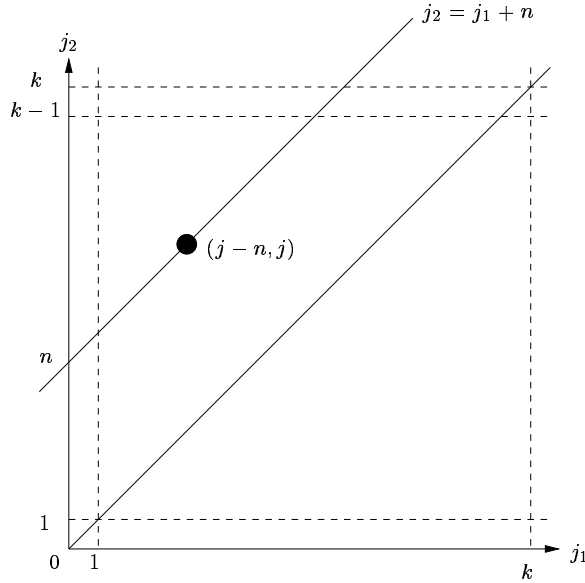


FIG. 7.8: Partition de l'ensemble des couples de A_k .

On en déduit que l'ensemble A_k est formé des k couples (7.61), dont il faut cependant retirer les solutions négatives.

Dans le cas des boîtes géométriques, l'ensemble C_k compte donc au plus $2k - 1$ couples, que l'on peut calculer analytiquement d'après (7.61).

Par ailleurs, lorsque $q > 2$ tous les couples (jk) , $j = (1, \dots, k)$ vérifient (7.56), l'ensemble A_k est donc exactement $A_k = \{(j, k), j = (1, \dots, k)\}$.

7.2.5 Résolution en temps

L'algorithme le plus souvent employé ([46]) est un algorithme dit *semi-implicite*, donné par :

$$(N^k)^{t+1} = \frac{(N^k)^t + \frac{\Delta t}{2} \sum_{j_1=1}^{k-1} \sum_{j_2=1}^k X_{j_1 j_2}^k (N^{j_1})^{t+1} (N^{j_2})^t}{1 + \Delta t \sum_{j=1}^{n_b} (X_{kj} - X_{kj}^k) (N^j)^t} \quad (7.62)$$

et

$$(Q_i^k)^{t+1} = \frac{(Q_i^k)^t + \Delta t \sum_{j_1=1}^{k-1} \sum_{j_2=1}^k X_{j_1 j_2}^k (Q_i^{j_1})^{t+1} (N^{j_2})^t}{1 + \Delta t \sum_{j=1}^{n_b} (X_{kj} - X_{kj}^k) (N^j)^t} \quad (7.63)$$

où Δt est le pas de temps considéré.

Une des propriétés de cet algorithme est d'être défini positif, et de conserver la masse (aux erreurs d'arrondies près). En effet les concentrations calculées à partir de (7.63) vérifient :

$$(Q_i^k)^{t+1} = (Q_i^k)^t + \Delta t \left[\sum_{j_1=1}^k \sum_{j_2=1}^k X_{j_1 j_2}^k (Q_i^{j_1})^{t+1} (N^{j_2})^t - (Q_i^k)^{t+1} \sum_{j=1}^{n_b} X_{kj} (N^j)^t \right] \quad (7.64)$$

D'où par sommation sur l'ensemble des boîtes :

$$\begin{aligned} E &= \sum_{k=1}^{n_b} (Q_i^k)^{t+1} - \sum_{k=1}^{n_b} (Q_i^k)^t \\ &= \Delta t \left[\sum_{k=1}^{n_b} \sum_{j_1=1}^k \sum_{j_2=1}^k X_{j_1 j_2}^k (Q_i^{j_1})^{t+1} (N^{j_2})^t - \sum_{k=1}^{n_b} \sum_{j=1}^{n_b} X_{kj} (Q_i^k)^{t+1} (N^j)^t \right] \quad (7.65) \\ &= \Delta t \left[\sum_{j_1=1}^{n_b} \sum_{j_2=1}^{n_b} \left(\sum_{k=1}^{n_b} X_{j_1 j_2}^k - X_{j_1 j_2} \right) (Q_i^{j_1})^{t+1} (N^{j_2})^t \right] = 0 \end{aligned}$$

d'après la propriété (7.18) des coefficients de partition.

Dans la suite nous testons cet algorithme par rapport au solveur *ETR* explicite d'ordre 2, donné par :

$$\begin{aligned} \tilde{x}^{t+1} &= x^t + dt f(x^t, t) \\ x^{t+1} &= x^t + \frac{dt}{2} [f(x^t, t) + f(\tilde{x}^{t+1}, t + dt)] \end{aligned} \quad (7.66)$$

pour les équations (7.15) et (7.16) mises sous la forme :

$$\frac{\partial x}{\partial t} = f(x, t) \quad (7.67)$$

7.3 Tests numériques

Dans cette partie on illustre brièvement les principales propriétés du processus de coagulation et des algorithmes sectionnels, sur un cas de coagulation brownienne (dont l'expression est donnée en partie 3.3.1.1) pour lequel il n'existe pas de solution analytique.

La distribution initiale d'aérosols est choisie bimodale (cf. partie 4.3) :

$$n(\ln d_p) = \sum_{j=1}^2 \frac{N_t^j}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma_g^j} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln d_p - \ln d_g^j}{\ln \sigma_g^j} \right)^2 \right] \quad (7.68)$$

avec pour paramètres

mode	N_t^j ($\#.cm^{-3}$)	d_g^j (μm)	σ_g^j (adim)
1	38000.0	0.013	1.6
2	5400.0	0.069	1.8

Le nombre de boîtes est arbitrairement fixé à $n_b = 50$. Elles sont réparties de manière géométriques sur le spectre de diamètre d'aérosols $[0.001, 10]$ (en μm).

Les figures 7.9 et 7.10 montrent l'évolution de la densité numérique d'aérosols, obtenues avec le schéma *ETR* et les coefficients de Fernandez-Diaz. On constate que la coagulation brownienne affecte surtout les petits aérosols, laissant quasiment intact les gros aérosols.

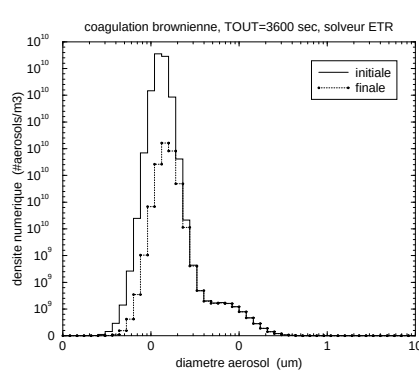


FIG. 7.9: Evolution de la densité numérique

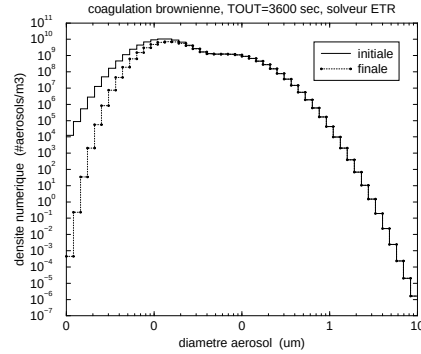


FIG. 7.10: Evolution de la densité numérique, échelle logarithmique

7.3.1 Comportement dynamique

On étudie tout d'abord brièvement le comportement dynamique en comparant le solveur semi-implicite décrit plus tôt au solveur explicite *ETR*. Dans la suite les coefficients de partition sont calculés selon Fernandez-Diaz (cf. sous-section 7.2.3.2).

La solution de référence est celle calculée par *ETR* pour un très petit pas de temps. Le temps de simulation est fixé à 3600 secondes.

Sur la figure 7.11 on représente l'erreur quadratique moyenne (RMS) en fonction du temps CPU pour chaque solveur, à partir d'une RMS de 1 la solution devient nettement mauvaise. Le fait que l'on obtienne des performances meilleures pour *ETR*, montre que la coagulation brownienne ne nécessite pas l'emploi d'un solveur implicite.

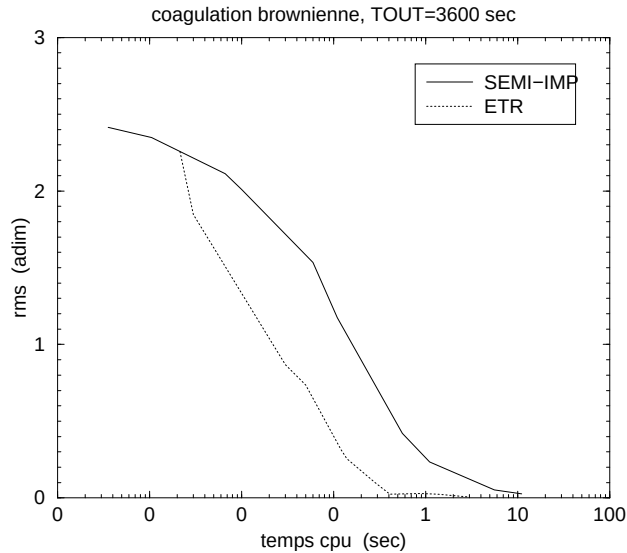


FIG. 7.11: RMS en fonction du temps CPU pour chaque solveur

Cela indique également que la coagulation n'est pas un processus raide.

7.3.2 Sensibilité aux coefficients de partition

Dans les parties précédentes nous avons développé différentes manières de calculer les coefficients de partition, qui a priori peuvent influencer sur l'intégration des équations (7.15) et (7.16).

Afin de mesurer la sensibilité du calcul aux coefficients de partition, on effectue quelques tests à partir d'une solution exacte, la coagulation linéaire (cf. sous-section 3.4.3). Les tests sont menés avec le solveur *ETR* et un pas de temps fixé à 1 seconde.

La figure 7.12 illustre l'erreur quadratique relative (RMS) par rapport à la solution exacte, pour les solutions obtenues avec différents types de coefficients :

- *Diaz* : ceux de Fernandez-Diaz, obtenus par intégration numérique de (7.29) à l'aide d'une quadrature de Gauss-Legendre à vingt points.
- *Jacobson1* : ceux de Jacobson par rapport au logarithme de la masse des aérosols, donnés par la formule (7.25).
- *Stratton* : ceux de Stratton donnés par les formules exactes 7.43, 7.44 et 7.45.
- *Jacobson2* : ceux de Jacobson par rapport à la masse des aérosols, donnés par la formule (7.24).

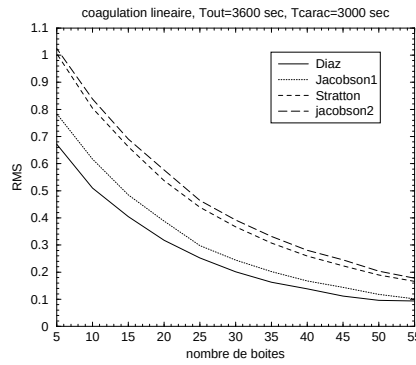


FIG. 7.12: RMS suivant le nombre de boîtes

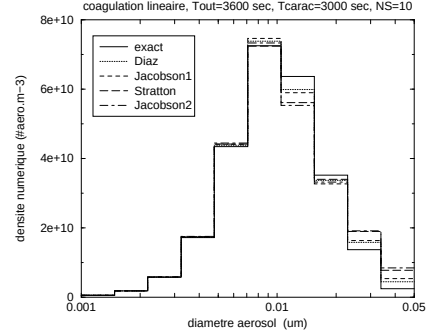


FIG. 7.13: Densité numérique pour différents types de coefficients

On note sur cette figure que l'erreur est plus importante avec les coefficients *Stratton* et *Jacobson2*, basés sur la masse des aérosols, qu'avec les coefficients *Diaz* et *Jacobson1*, basés sur le logarithme de la masse. Cela vient du fait que les coefficients par rapport au logarithme de la masse sont mieux à même de rendre compte du large spectre d'aérosols, qui s'étale sur plusieurs ordres de grandeur.

Par ailleurs, si l'erreur croît à mesure que le nombre de boîte diminue, l'écart entre les coefficients *Jacobson1* et *Diaz* augmente aussi. Ce qui n'est pas surprenant dans la mesure où la méthode de Fernandez-Diaz représente un calcul plus fin des coefficients de partition, qui se dégrade moins vite pour un faible nombre de boîtes.

Toutefois il convient de noter que les RMS pour les différents coefficients restent du même ordre de grandeur. De plus la figure 7.13 montre que, pour 10 boîtes, les densités numériques calculées reproduisent assez fidèlement le profil de la solution exacte. Ce qui suggère une faible sensibilité des modèles sectionnels aux coefficients de partition.

La figure 7.13 nous apprend aussi que, si sensibilité il y a, elle se localise surtout vers les boîtes les plus larges, i.e. dans notre cas celles des gros aérosols.

7.4 Conclusion

Dans cette partie nous avons tout d'abord souhaité apporter une synthèse des différentes méthodes de *size binning* rencontrées dans le cadre de la coagulation des aérosols atmosphérique, les équations obtenues étant souvent résolues par un solveur en temps *semi-implicite*.

Le fait que ce dernier solveur donne des résultats comparables au solveur explicite *ETR* montre que la coagulation n'est pas un processus raide. Nous avons également montré que les modèles de *size binning* sont relativement peu sensibles au choix des coefficients de partition, mais que cette sensibilité croît avec un petit nombre de boîtes (ce qui est généralement le cas dans un modèle 3D), et se localise principalement sur les boîtes les plus larges.

Dans la suite de cette thèse, la coagulation sera donc résolue par un modèle de boîtes avec les coefficients de partition selon Fernandez-Diaz. Ce système sera ensuite intégré par le solveur explicite *ETR*.

Chapitre 8

Condensation/évaporation

Résumé

Dans cette partie je souhaite tout d'abord présenter de manière rigoureuse chacune des approches développées pour la résolution de la condensation/évaporation des aérosols, depuis les méthodes eulériennes aux différentes approches lagrangiennes. Dans la dernière partie je présente une étude dynamique de la condensation/évaporation à l'aide d'un modèle lagrangien.

Sommaire

8.1	Introduction	201
8.2	Point de vue eulérien	202
8.2.1	Approches par volumes finis	202
8.2.2	Limiteur de flux	203
8.2.3	Flux "semi-lagrangien"	204
8.2.3.1	Calcul de la position semi-lagrangienne	206
8.2.3.2	Approximation de la densité numérique	207
8.3	Point de vue lagrangien	209
8.3.1	Courbes caractéristiques	209
8.3.2	Système lagrangien ponctuel	211
8.3.3	Système lagrangien de boîte	212
8.3.4	Schémas de fermeture pour les bornes	214
8.4	Etude dynamique	216
8.4.1	Le système	216
8.4.2	Positivité	216
8.4.3	Résolution en temps	217
8.4.3.1	Schéma explicite <i>ETR</i>	217

8.4.3.2	Schéma implicite <i>Rosenbrock</i>	217
8.4.4	Calcul adaptatif du pas de temps	218
8.4.5	Calcul du Jacobien	218
8.4.6	Tests numériques	220
8.4.6.1	Conditions initiales	220
8.4.6.2	Solution de référence	221
8.4.6.3	Comparaison entre <i>ROS2</i> et <i>ETR</i>	223
8.5	Conclusion	227

8.1 Introduction

Rappelons tout d'abord le système d'équation spécifique à la condensation/évaporation d'une distribution d'aérosols pour la densité numérique et les densités massiques en chaque espèce X_i , $i = 1, \dots, n_e$:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(H_0 n)}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial q_i}{\partial t} + \frac{\partial(H_0 q_i)}{\partial x} = (I_i n)(x, t) \quad (8.1)$$

La concentration gazeuse en espèce X_i semi-volatile vérifie la conservation de la masse :

$$c_i^g + \int_{x_0}^{\infty} q_i(x, t) = K_i \quad (8.2)$$

équivalente à l'équation :

$$\frac{\partial c_i^g}{\partial t} = - \int_{x_0}^{\infty} (I_i n)(x, t) dm \quad (8.3)$$

Les méthodes numériques utilisées pour résoudre les équations (8.1) condensation/évaporation peuvent être regroupées en deux familles : les méthodes eulériennes et les méthodes lagrangiennes.

La discrétisation (ou *grille*) fixe d'aérosols des méthodes eulériennes rend leur emploi plus aisé dans les modèles 3D, mais induit de la diffusion numérique. Celle-ci vient essentiellement d'une représentation trop rudimentaire de la densité dans les grilles, ainsi que du fort gradient de la vitesse de grossissement.

Des méthodes de calcul semi-lagrangien des flux, initialement développées pour réduire la diffusion numérique des équations de dispersion ([87, 88, 89]), ont été adaptées à la condensation/évaporation des aérosols ([90, 91]). Malgré tout la diffusion ne peut être totalement évitée, seulement réduite ([84]).

Afin de pallier à cet inconvénient, des méthodes lagrangiennes ont été développées. Celles-ci consistent à laisser la grille fixe évoluer au gré de la condensation/évaporation (effet d'advection), éliminant ainsi la diffusion numérique ([84]). Néanmoins se pose alors le problème de la redistribution de la grille lagrangienne sur la grille fixe, étape indispensable dans un modèle 3D. Cette opération se fait généralement par interpolation, introduisant une erreur "d'interpolation", analogue à la diffusion des modèles eulériens.

Des méthodes plus complexes ([86]) permettent de garder une grille fixe eulérienne, mais uniquement pour la masse non volatile des aérosols (*core*), la masse volatile évoluant librement sur cette grille, ce qui diminue l'erreur d'interpolation.

On peut résumer les avantages et inconvénients de chaque approche par le tableau suivant :

	avantages	inconvénients
Euler	* grille fixe * calcul sur densité continue	* diffusion numérique * système non différentiable * condition CFL
Lagrange	* pas de diffusion numérique * système différentiable	* redistribution sur une grille fixe * calcul sur quantités intégrées

TAB. 8.1: Résolution de la condensation/évaporation.

Néanmoins les méthodes lagrangiennes ont l'avantage de ramener les équations de condensation/évaporation (8.1) à un système différentiel en temps et de pouvoir en effectuer une étude dynamique, ce que l'on fait dans la dernière partie de ce chapitre.

Dans la suite nous rappelons tout d'abord les méthodes eulériennes, que l'on utilise pas en raison des difficultés numériques précédemment citées. Puis on développe les différentes approches lagrangiennes.

8.2 Point de vue eulérien

8.2.1 Approches par volumes finis

L'approche par volume finis est couramment utilisée pour les équations d'advection, l'approche par différences finis posant des problèmes numériques. Le spectre d'aérosols est discrétisé en n_s boîtes $[y_k, y_{k+1}[$, de largeur h_k et de centre x_k (figure 8.1) :

$$k = 1, \dots, n_s, \quad x_k = \frac{y_k + y_{k+1}}{2}, \quad h_k = y_{k+1} - y_k \quad (8.4)$$

On note $n^k(t)$ la valeur moyenne de la densité $x \mapsto n(x, t)$ sur la boîte k :

$$k = 1, \dots, n_s, \quad n^k(t) = \frac{1}{h_k} \int_{y_k}^{y_{k+1}} n(x, t) dx \quad (8.5)$$

L'intégration de (8.1) sur la boîte k donne :

$$k = 1, \dots, n_s, \quad \frac{dn^k}{dt} = \frac{1}{h_k} \left[(H_0 n)(y_k, t) - (H_0 n)(y_{k+1}, t) \right] \quad (8.6)$$

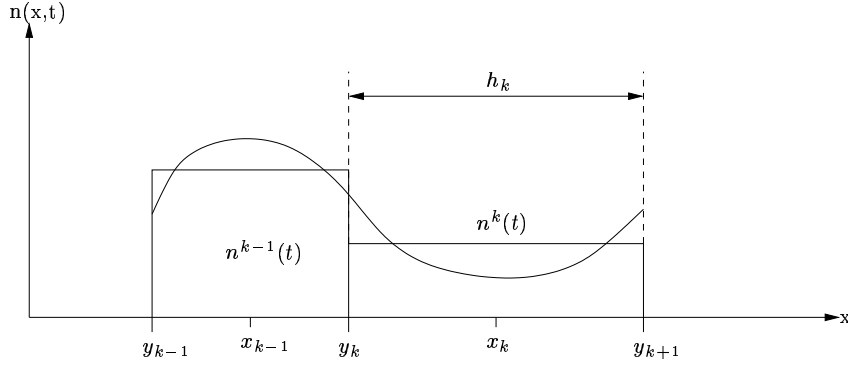


FIG. 8.1: Discretisation.

Puis par intégration sur un pas de temps Δt :

$$k = 1, \dots, n_s, \quad n^k(t + \Delta t) - n^k(t) = \frac{F_k - F_{k+1}}{h_k} \quad (8.7)$$

où F_k est le flux d'aérosols en y_k pendant Δt , défini par :

$$k = 1, \dots, n_s + 1, \quad F_k \triangleq \int_t^{t+\Delta t} (H_0 n)(y_k, t') dt' \quad (8.8)$$

L'équation (8.7) est toujours exacte, elle signifie simplement que la variation du nombre d'aérosols de la boîte k pendant la durée Δt est égale à ce qui "rentre" en y_k moins ce qui "sort" en y_{k+1} pendant cette même durée.

Les approches eulériennes diffèrent ensuite suivant la façon d'approcher les flux F_k d'aérosols, une mauvaise approximation étant source de diffusion numérique.

8.2.2 Limiteur de flux

Les schémas d'advection avec limiteur de flux sont souvent utilisés dans les modèles de dispersion, par exemple le limiteur de flux de Koren-Sweby ([121]).

Le flux en y_k est calculé comme suit :

– si $H_0(y_k, t)$ est positif (condensation)

$$F_k = \nu_k [n^k + \phi(\nu_k, \theta_k)(n^{k+1} - n^k)] \quad (8.9)$$

– si $H_0(y_k, t)$ est négatif (évaporation)

$$F_k = -\nu_k [n^k + \phi(\nu_k, 1/\theta_{k+1})(n^k - n^{k+1})] \quad (8.10)$$

avec

$$\nu_k = \frac{\Delta t}{x_k - x_{k-1}} H_0(y_k, t) , \quad \theta_k = \frac{n^k - n^{k-1}}{n^{k+1} - n^k} \quad (8.11)$$

et où ϕ est la fonction de limitation de Koren-Sweby :

$$\phi(\nu, \theta) = \max[0, \min(1, d_0(\nu) + d_1(\nu)\theta, \mu\theta)] \quad (8.12)$$

avec

$$d_0(\nu) = \frac{1}{6}(2 - \nu)(1 - \nu) , \quad d_1(\nu) = \frac{1}{6}(1 - \nu)^2 \quad (8.13)$$

et μ un paramètre libre, pris égal à $(1 - \nu)/\nu$ selon [122].

Ce type d'approche est par exemple utilisé dans le modèle de dispersion POLAIR3D ([123]).

8.2.3 Flux “semi-lagrangien”

L'approche semi-lagrangienne des flux consiste à remplacer l'intégrale de temps (8.8) définissant le flux en y_k par une intégrale sur le spectre d'aérosols.

On conçoit en effet que ce qui rentre dans la boîte k pendant Δt se trouvait en amont de y_k (figure 8.2), i.e. il doit exister η_k tel que

$$k = 1, \dots, n_s + 1 , \quad F_k = \int_{y_k - \eta_k}^{y_k} (H_0 n)(y, t) dy \quad (8.14)$$

où η_k est du même signe que la vitesse de grossissement des aérosols.

On établit l'équation sur le flux proprement dit :

$$\frac{\partial F}{\partial t} + H_0(x, t) \frac{\partial F}{\partial x} = -n(x, t) \frac{\partial H_0}{\partial t}(x, t) , \quad F = H_0 n \quad (8.15)$$

On définit par ailleurs les courbes caractéristiques :

$$\frac{dX_a}{dt} = H_0(X_a(t), t) , \quad X_a(0) = a \quad (8.16)$$

L'équation (8.15) du flux d'aérosols devient le long des courbes caractéristiques :

$$\frac{d\bar{F}}{dt} = -\overline{n \frac{\partial H_0}{\partial t}} , \quad n(X(t), t) \triangleq \bar{n}(t) \quad (8.17)$$

Soit $y_0(t')$ la position à l'instant t des aérosols qui atteignent la taille y_k à l'instant $t' \in [t, t + \Delta t]$, c'est-à-dire définie par

$$X_{y_0(t')}(t') = y_k \quad \text{et} \quad X_{y_0(t')}(t) = y_0(t') \quad (8.18)$$

On intègre l'équation (8.17) sur $[t, t']$:

$$F(y_k, t') = F(y_0(t'), t) - \int_t^{t'} \overline{n \frac{\partial H_0}{\partial t}}(t'') dt'' \quad (8.19)$$

En substituant $F(y_k, t')$ par sa nouvelle expression dans (8.8), on obtient pour F_k , après intégration par parties :

$$F_k = \int_t^{t+\Delta t} F(y_0(t'), t) dt' - \underbrace{\int_t^{t+\Delta t} (t + \Delta t - t') \overline{n \frac{\partial H_0}{\partial t}}(t') dt'}_{R(t)} \quad (8.20)$$

où $R(t)$ fait intervenir la variation temporelle de la vitesse le long des courbes caractéristiques à l'intérieur d'un pas de temps. D'après l'équation (8.16) des

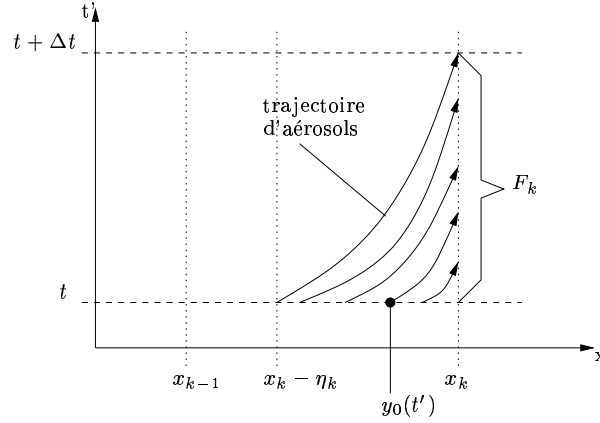


FIG. 8.2: Flux semi-lagrangien.

courbes caractéristiques, y_0 vérifie :

$$\frac{dy_0}{dt'} = -H_0(y_0(t'), t') , \quad y_0(t) = y_k \quad (8.21)$$

Après le changement de variable $t' \rightarrow y_0$ dans la première intégrale, l'équation (8.20) revient alors à :

$$F_k = \int_{y_k - \eta_k}^{y_k} n(y_0, t) dy_0 - R(t) \quad (8.22)$$

où $y_k - \eta_k$ est appelé *position semi-lagrangienne* de la taille d'aérosols y_k au temps t (figure 8.2), et est défini par la valeur η_k :

$$\eta_k = \int_t^{t+\Delta t} H_0(y_k - \eta_k(t'), t') dt' \quad (8.23)$$

L'équation (8.22) indique donc que le calcul des flux F_k par (8.14) est une approximation à $R(t)$ près de (8.8). Le reste $R(t)$ est négligé.

Les deux points cruciaux du calcul semi-lagrangien des flux, et de leur efficacité, sont d'une part le calcul de la *position semi-lagrangienne* et d'autre part l'approximation de la densité numérique sur l'intervalle d'intégration de (8.14).

8.2.3.1 Calcul de la position semi-lagrangienne

On présente ici un calcul de la position semi-lagrangienne tiré de ([88]). L'intégrale (8.23) peut être approchée par une formule des trapèzes :

$$\eta_k \simeq \Delta t \frac{H_0(y_k, t) + H_0(y_k - \eta_k, t + \Delta t)}{2} \quad (8.24)$$

La vitesse de grossissement H_0 à l'instant $t + \Delta t$ n'étant pas connue, on l'approche¹ par sa valeur à l'instant t :

$$H_0(y_k - \eta_k, t + \Delta t) \simeq H_0(y_k - \eta_k, t) \quad (8.25)$$

De plus comme celle-ci n'est connue a priori que sur les tailles d'aérosols y_k , on l'approche linéairement en $y_k - \eta_k$:

– Si η_k est positif :

$$H_0(y_k - \eta_k, t) = H_0(y_{k-1}, t) \frac{\eta_k}{h_{k-1}} + H_0(y_k, t) \left(1 - \frac{\eta_k}{h_{k-1}}\right) \quad (8.26)$$

d'où

$$\eta_k^+ = \frac{H_0(y_k, t) \Delta t}{1 + \frac{\Delta t}{2h_{k-1}} [H_0(y_k, t) - H_0(y_{k-1}, t)]} \quad (8.27)$$

Il faut vérifier que η_k^+ reste inférieur à largeur de la boîte k :

$$c_k^+ \triangleq \frac{3H_0(y_k, t) + H_0(y_{k-1}, t)}{4} \frac{\Delta t}{h_k} \leq \frac{1}{2} \quad (8.28)$$

Cette condition assure par ailleurs que le dénominateur de (8.27) reste positif de sorte que l'on peut remplacer la condition $\eta_k^+ \geq 0$ par $H_0(y_k, t) \geq 0$.

– Si η_k est négatif

$$H_0(y_k - \eta_k, t) = \left(-\frac{\eta_k}{h_k}\right) H_0(y_{k+1}, t) + \left(1 + \frac{\eta_k}{h_k}\right) H_0(y_k, t) \quad (8.29)$$

¹ce qui est consistant par rapport au fait que le reste $R(t)$ soit négligé.

puis

$$\eta_k^- = \frac{H_0(y_k, t) \Delta t}{1 + \frac{\Delta t}{2h_k} [H_0(y_{k+1}, t) - H_0(y_k, t)]} \quad (8.30)$$

Il faut de même vérifier que η_k^- reste inférieur à largeur de la boîte k :

$$c_k^- \triangleq \frac{3H_0(y_k, t) + H_0(y_{k+1}, t)}{4} \frac{\Delta t}{h_k} \geq -\frac{1}{2} \quad (8.31)$$

Cette condition assure de même que le dénominateur de (8.30) reste positif de sorte que l'on peut remplacer la condition $\eta_k^- \leq 0$ par $H_0(y_k, t) \leq 0$.

8.2.3.2 Approximation de la densité numérique

La densité numérique $x \mapsto n(x, t)$ n'est a priori connue que sur les centres de grille x_k . Il existe différentes possibilités pour l'approcher :

- par les polynômes de Lagrange ([87, 124]) :

$$x \in [x_k, x_{k+1}[, \quad n(x, t) \simeq \sum_{j=k-n_p/2}^{k+n_p/2} L_j(x) n^j(t) \quad (8.32)$$

où n_p est le nombre de centres x_k utilisés comme points d'interpolations.

- ou par des splines cubiques ([88]) :

$$x \in [x_k, x_{k+1}[, \quad n(x, t) \simeq An^k + Bn^{k+1} + C(n'')^k + D(n'')^{k+1} \quad (8.33)$$

Une autre approche consiste ([91]) consiste à profiter de la partition des boîtes suggérée par l'approche semi-lagrangienne.

On appelle $y_k + \mu_k$ la position lagrangienne de l'abscisse y_k après un pas de temps Δt , défini par :

$$\mu_k = \int_t^{t+\Delta t} H_0(y_k + \mu_k(t'), t') dt' \quad (8.34)$$

que l'on calcule de la même manière que η_k :

- si $H_0(y_k, t)$ est positif :

$$\mu_k^+ = \frac{H_0(y_k, t) \Delta t}{1 + \frac{\Delta t}{2h_k} [H_0(y_k, t) - H_0(y_{k+1}, t)]} \quad (8.35)$$

On vérifie que la position lagrangienne $y_k + \mu_k^+$ se trouve à l'intérieur de la boîte k si $c_k^- \leq 1/2$.

– si $H_0(y_k, t)$ est négatif :

$$\mu_k^- = \frac{H_0(y_k, t) \Delta t}{1 + \frac{\Delta t}{2h_{k-1}} [H_0(y_{k-1}, t) - H_0(y_k, t)]} \quad (8.36)$$

On vérifie que la position lagrangienne $y_k + \mu_k^-$ se trouve à l'intérieur de la boîte $k - 1$ si $c_k^+ \geq -1/2$.

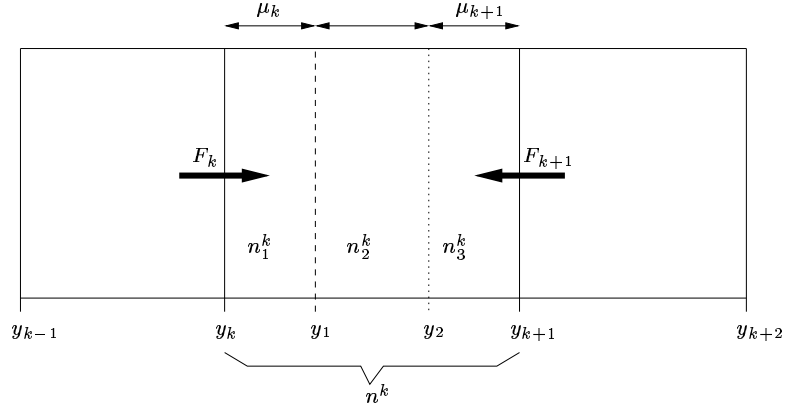


FIG. 8.3: Partitionnement.

Le nombre d'aérosols de la boîte k peut alors suivant les cas être partitionné en au plus trois parties (figure 8.3) :

$$n_1^k(t) = \int_{y_k}^{y_1} n(x, t) dx, \quad n_2^k(t) = \int_{y_1}^{y_2} n(x, t) dx, \quad n_3^k(t) = \int_{y_2}^{y_{k+1}} n(x, t) dx \quad (8.37)$$

avec

$$y_1 = y_k + \max(0, \mu_k), \quad y_2 = y_{k+1} + \max(0, -\mu_{k+1}) \quad (8.38)$$

La partition vérifie à chaque instant :

$$(y_1 - y_k)n_1^k + (y_2 - y_1)n_2^k + (y_{k+1} - y_2)n_3^k = h_k n^k \quad (8.39)$$

Les concentrations d'aérosols à l'instant $t + \Delta t$ sont calculées par le système d'équation suivant :

$$\begin{aligned} h_k n^k(t + \Delta t) &= h_k n^k(t) + (F_k - F_{k+1}) \\ (y_1 - y_k)n_1^k(t + \Delta t) &= \max(0, F_k) \\ (y_{k+1} - y_2)n_3^k(t + \Delta t) &= \max(0, -F_{k+1}) \\ (y_2 - y_1)n_2^k(t + \Delta t) &= h_k n^k(t + \Delta t) - (y_1 - y_k)n_1^k(t + \Delta t) \\ &\quad - (y_{k+1} - y_2)n_3^k(t + \Delta t) \end{aligned} \quad (8.40)$$

Cette partition donne une description plus fine de la répartition du nombre d'aérosols à l'intérieur de chaque boîte, alors qu'auparavant celle-ci était approchée par les formules (8.32) ou (8.33) à partir des points moyens x_k des boîtes.

Conclusion

Les différentes méthodes eulériennes, même améliorées, ne peuvent empêcher une forte diffusion numérique dans les modèles 3D, notamment en raison du faible nombre de points de grille auquel nous sommes contraints. Aussi s'intéresse-t-on dans la partie suivante aux méthodes lagrangiennes.

8.3 Point de vue lagrangien

Les méthodes lagrangiennes sont basées sur l'étude des courbes caractéristiques de condensation/évaporation, déjà évoquées en partie 3.

Après un rappel des courbes caractéristiques et de leur propriétés on présente deux façons de concevoir de telles méthodes.

8.3.1 Courbes caractéristiques

Le spectre logarithmique de masse des aérosols est discrétisé en $n_s + 1$ points x^j . La courbe caractéristique associée à chaque point de discrétisation est :

$$\frac{d\bar{x}^j}{dt}(t) = H_0(\bar{x}^j, t), \quad \bar{x}^j(0) = x^j \quad (8.41)$$

On définit l'écart entre deux points successifs $\bar{h}^j$ par

$$\bar{h}^j = \bar{x}^{j+1} - \bar{x}^j \quad (8.42)$$

La vitesse de grossissement logarithmique H_0 a pour expression :

$$H_0 = \frac{I_0}{m}, \quad I_0 = \sum_{i=1}^{n_e} 2\pi D_i d_p f(K_{n_i}, \alpha_i) \left[c_i^g - c_i^{eq}(m_1, \dots, m_{n_e}) e^{\frac{4\sigma v_p}{R_g T d_p}} \right] \quad (8.43)$$

Un point important est de s'assurer que les courbes caractéristiques (8.41) ainsi définies ne se croisent pas, c'est-à-dire que la situation suivante :

$$\exists j_1, j_2, t_c > 0 \text{ tel que } \bar{m}^{j_1}(0) \neq \bar{m}^{j_2}(0) \text{ et } \bar{m}^{j_1}(t_c) = \bar{m}^{j_2}(t_c) \quad (8.44)$$

ne peut se produire.

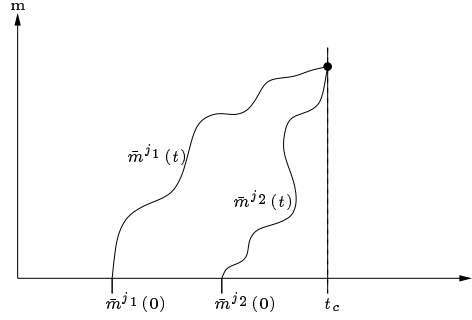


FIG. 8.4: Croisement des courbes caractéristiques

En effet si elles se croisent (figure 8.4) alors les systèmes lagrangiens ne peuvent être mathématiquement bien posés.

Une condition suffisante pour qu'elles ne se croisent pas est que H_0 soit lipschitzienne sur le spectre d'aérosols, délimité par un diamètre minimum d_p^m et un diamètre maximum d_p^M .

On démontre dans la suite que I_0 est lipschitzienne par rapport au diamètre d_p sur l'intervalle $[d_p^m, d_p^M]$. Mettons tout d'abord I_0 sous une forme simplifiée :

$$I_0 = \underbrace{d_p}_X \underbrace{f(d_p)}_Y \underbrace{(a - be^{\frac{c}{d_p}})}_Z \quad (8.45)$$

avec

$$f(d_p) = f(K_n, \alpha) , \quad a = 2\pi \sum_{i=1}^{n_e} D_i c_i^g , \quad b = 2\pi \sum_{i=1}^{n_e} D_i c_i^{eq} , \quad c = \frac{4\sigma v_p}{R_g T} \quad (8.46)$$

dans laquelle la variation des nombres de Knudsen K_{n_i} et coefficients d'acomodation α_i suivant l'espèce X_i , en pratique faible, est négligée afin de pouvoir factoriser f dans (8.43). Dans un premier temps on ne tient pas compte de la dépendance implicite de la concentration d'équilibre c_i^{eq} suivant le diamètre.

Soient deux diamètres d_p^1 et d_p^2 distincts, la différence entre leur vitesse de grossissement vaut donc :

$$\begin{aligned} |I_0(d_p^1) - I_0(d_p^2)| &= |X_1 Y_1 Z_1 - X_2 Y_2 Z_2| \\ &= |Y_1 Z_1 (X_1 - X_2) + X_2 Z_2 (Y_1 - Y_2) + X_2 Y_1 (Z_1 - Z_2)| \\ &\leq \underbrace{|Y_1 Z_1|}_{A_1} |X_1 - X_2| + \underbrace{|X_2 Z_2|}_{A_2} |Y_1 - Y_2| + \underbrace{|X_2 Y_1|}_{A_3} |Z_1 - Z_2| \end{aligned} \quad (8.47)$$

Les produits A_1 , A_2 et A_3 peuvent être majorés indépendamment de d_p^1 et d_p^2 :

$$A_1 \leq a + be^{\frac{c}{d_p^m}}, \quad A_2 \leq d_p^M(a + be^{\frac{c}{d_p^m}}), \quad A_3 \leq d_p^M \quad (8.48)$$

Il reste à montrer que les fonctions Y et Z sont également lipschitziennes sur $[d_p^m, d_p^M]$. On montre pour cela que leur dérivées sont bornées sur cet intervalle :

$$|Y'| \leq \frac{2\lambda}{(d_p^m)^2} \left(1 + \frac{2}{\alpha}\right), \quad |Z'| \leq \frac{bc}{(d_p^m)^2} e^{\frac{c}{d_p^m}} \quad (8.49)$$

D'après la dernière inégalité de (8.47) on déduit qu'il existe une constante C , indépendante de d_p^1 et d_p^2 , telle que :

$$|I_0(d_p^1) - I_0(d_p^2)| \leq C|d_p^1 - d_p^2| \quad (8.50)$$

ce qui démontre que I_0 est lipschitzienne, lorsque les concentrations d'équilibre c_i^{eq} en espèces X_i dépendent faiblement du diamètre.

Cette propriété n'est pas rigoureusement vérifiée mais nos tests n'indiquent pas de croisement de courbes caractéristiques par ailleurs.

Sur cette base, on va dériver deux approches numériques : la première pour des densités ponctuelles, la seconde pour des quantités intégrées.

8.3.2 Système lagrangien ponctuel

Le système lagrangien ponctuel consiste à réécrire les équations de condensation/évaporation (8.1) le long des courbes caractéristiques (8.41) :

$$\frac{d\bar{n}^j}{dt} = -\frac{\partial \bar{H}_0}{\partial x}(t)\bar{n}^j(t), \quad \frac{d\bar{q}_i^j}{dt} = \bar{I}_i^j(t)\bar{n}^j(t) - \frac{\partial \bar{H}_0}{\partial x}(t)\bar{q}_i^j \quad (8.51)$$

Sachant que $\bar{q}_i = \bar{m}_i \bar{n}$ on développe la seconde équation :

$$\frac{d\bar{m}_i^j}{dt}\bar{n}^j(t) + \bar{m}_i^j(t)\frac{d\bar{n}^j}{dt} = \bar{I}_i^j(t)\bar{n}^j(t) - \frac{\partial \bar{H}_0}{\partial x}(t)\bar{q}_i^j \quad (8.52)$$

qui se simplifie en

$$\frac{d\bar{m}_i^j}{dt} = \bar{I}_i^j(t) \quad (8.53)$$

L'ensemble des équations (8.53) constituent en fait les courbes caractéristiques des équations *externally mixed* (3.49) et (3.50).

Le système lagrangien ponctuel de la condensation/évaporation se compose donc des équations suivantes, pour $j = 1, \dots, n_s + 1$ et $i = 1, \dots, n_e$:

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{n}^j}{dt} &= -\frac{\partial \bar{H}_0}{\partial x}(t)\bar{n}^j, \quad \frac{d\bar{m}_i^j}{dt} = I_i(\bar{m}^j, t) \\ c_i^g(t) + \int_{x_0}^{\infty} q_i(x, t) dx &= K_i \end{aligned} \quad (8.54)$$

Les dérivées partielles suivant x traduisent l'accumulation des densités en un point donné, dû à la variation de la vitesse de grossissement en ce point. Elles peuvent être approchées par différences finies en s'appuyant sur les valeurs des densités aux points $\bar{x}^j$. Par exemple la formule

$$\frac{\bar{H}_0^{j+1} + \bar{H}_0^{j-1} - 2\bar{H}_0^j}{\bar{h}^{j-1} + \bar{h}^j} \quad (8.55)$$

est une approximation à l'ordre 2 de $\partial H_0 / \partial x$ en $\bar{x}^j$.

De même l'intégrale qui intervient dans la conservation de la masse peut être approchée au moyen d'une quadrature, telle que

$$\frac{\bar{h}^1 \bar{q}_i^1 + \bar{h}^{n_s} \bar{q}_i^{n_s+1}}{2} + \sum_{j=2}^{n_s} \frac{\bar{h}^{j-1} + \bar{h}^j}{2} \bar{q}_i^j \quad (8.56)$$

L'évolution lagrangienne des points $\bar{x}^j$ signifie que la discrétisation s'adapte constamment à la forme des densités massiques, ce qui assure que les formules (8.55) et (8.56) restent de bonnes approximations tout au long du calcul.

Le principal inconvénient de cette approche est la nécessité de calculer par approximation numérique les termes intégraux et différentiels apparaissant dans (8.54). On présente pour cette raison une alternative avec une méthode intégrée de boîte lagrangienne.

8.3.3 Système lagrangien de boîte

Ce ne sont plus les valeurs ponctuelles des densités qui nous intéressent dans cette partie, mais les quantités intégrées sur les n_s boîtes lagrangiennes $[\bar{x}^j, \bar{x}^{j+1}]$. Pourvu que les trajectoires (8.41) ne se coupent pas, les quantités intégrées N^j et Q_i^j sont (bien) définies par :

$$N^j(t) = \int_{\bar{x}^j}^{\bar{x}^{j+1}} n(x, t) dx, \quad Q_i^j = \int_{\bar{x}^j}^{\bar{x}^{j+1}} q_i(x, t) dx \quad (8.57)$$

La conservation de la masse (8.2) se réécrit alors facilement :

$$i = 1, \dots, n_e, \quad c_i^g(t) + \sum_{j=1}^{n_s} Q_i^j(t) = K_i \quad (8.58)$$

En dérivant les quantités intégrées (8.57) on aboutit d'une part pour la densité numérique d'aérosols

$$\begin{aligned} \frac{dN^j}{dt} &= \frac{d\bar{x}^{j+1}}{dt} \bar{n}^{j+1} - \frac{d\bar{x}^j}{dt} \bar{n}^j + \int_{\bar{x}^j}^{\bar{x}^{j+1}} \frac{\partial n}{\partial t}(x, t) dx \\ &= \left[H_0 n \right]_{\bar{x}^j}^{\bar{x}^{j+1}} - \int_{\bar{x}^j}^{\bar{x}^{j+1}} \frac{\partial(H_0 n)}{\partial x}(x, t) dx = 0 \end{aligned} \quad (8.59)$$

D'autre part pour les densités massiques

$$\begin{aligned} \frac{dQ_i^j}{dt} &= \frac{d\bar{x}^{j+1}}{dt} \bar{q}_i^{j+1} - \frac{d\bar{x}^j}{dt} \bar{q}_i^j + \int_{\bar{x}^j}^{\bar{x}^{j+1}} \frac{\partial q_i}{\partial t}(x, t) dx \\ &= \left[H_0 q_i \right]_{\bar{x}^j}^{\bar{x}^{j+1}} - \int_{\bar{x}^j}^{\bar{x}^{j+1}} \frac{\partial(H_0 q_i)}{\partial x}(x, t) dx + \int_{\bar{x}^j}^{\bar{x}^{j+1}} (I_i n)(x, t) dx \\ &= \int_{\bar{x}^j}^{\bar{x}^{j+1}} (I_i n)(x, t) dx \end{aligned} \quad (8.60)$$

On définit respectivement $\tilde{I}_i^j$ et $\tilde{m}_i^j$ les valeurs moyennes de $x \mapsto I_i(x, t)$ et $x \mapsto m_i(x, t)$ sur la boîte $[\bar{x}^j, \bar{x}^{j+1}]$:

$$\tilde{I}_i^j = \frac{1}{N^j} \int_{\bar{x}^j}^{\bar{x}^{j+1}} (I_i n)(x, t) dx, \quad \tilde{m}_i^j = \frac{Q_i^j}{N^j} \quad (8.61)$$

Comme la nombre N^j d'aérosols d'un boîte se conserve, l'équation (8.60) se réduit à

$$\frac{d\tilde{m}_i^j}{dt} = \tilde{I}_i^j \quad (8.62)$$

Le système de boîtes lagrangiennes revient donc à résoudre deux systèmes d'équations semblables, l'un pour les bornes de chaque boîte, l'autre pour les valeurs moyennes, $i = 1, \dots, n_e$:

$$\begin{aligned} j = 1, \dots, n_s + 1, \quad & \frac{d\bar{m}_i^j}{dt} = I_i(\bar{x}^j, t) \\ j = 1, \dots, n_s, \quad & \frac{d\tilde{m}_i^j}{dt} = \tilde{I}_i^j \\ & c_i^g(t) + \sum_{j=1}^{n_s} Q_i^j(t) = K_i \end{aligned} \quad (8.63)$$

A noter que ce système d'équation est toujours exact. Néanmoins il est nécessaire d'approcher la valeur moyenne $\tilde{I}_i^j$, par exemple par un calcul de I_i au point moyen défini par $(\tilde{m}_i^j)_{i=1}^{n_e}$.

Comparé à l'approche ponctuelle, l'approche sectionnelle évite de traiter des différentielles partielles ou intégrales, dont l'approximation introduit nécessairement une erreur, même petite. Il n'est par ailleurs plus nécessaire de suivre le nombre de boîtes d'aérosols, puisque celui reste constant.

En revanche il est nécessaire de suivre les bornes de chaque section, si bien que la pleine résolution du système (8.63) implique de résoudre $2n_e(n_s + 1)$ équations, contre $(n_e + 1)(n_s + 1) + n_e$ pour le système ponctuel (8.54), soit $(n_e - 1)n_s - 1$ équations en plus.

Afin de pallier à cet inconvénient, différents méthodes ont été imaginées pour éviter de calculer les équations aux bornes.

8.3.4 Schémas de fermeture pour les bornes

Une première idée, énoncée dans [125], pour calculer les bornes $\bar{m}^k(t)$ consiste à effectuer la moyenne géométrique de deux boîtes adjacentes :

$$k = 2, \dots, n_s, \quad \bar{m}^k(t) = \sqrt{\tilde{m}^{k-1}(t)\tilde{m}^k(t)} \quad (8.64)$$

Les bornes limites $\bar{m}^1(t)$ et $\bar{m}^{n_s+1}(t)$ peuvent être extrapolées comme suit :

$$\bar{m}^1(t) = \frac{(\tilde{m}^1)^2}{\bar{m}^1}, \quad \bar{m}^{n_s+1}(t) = \frac{(\tilde{m}^{n_s})^2}{\bar{m}^{n_s}} \quad (8.65)$$

Notons que cette façon de procéder serait exacte si le système (8.63) conservait les formules (8.64) et (8.65), ce qu'un rapide calcul dément.

Une autre possibilité, développée dans [86], et souvent appelée *moving center approach*, consiste à garder une discrétisation fixe sur laquelle évolue librement les quantités intégrées. Dès que la masse moyennne d'une boîte donnée franchit une de ses bornes, toute sa masse est transférée à la boîte adjacente. Cette méthode a l'avantage de donner un algorithme efficace et peu coûteux, mais, à notre connaissance, ne semble pas fondé sur des arguments physiques.

Du fait de leur manque de justification, nous avons préféré développer dans la suite un algorithme de calcul des bornes en tirant partie des informations apportées par le système (8.63). C'est cet algorithme que nous utiliserons ultérieurement.

Transformons tout d'abord les équations du système (8.63) en :

$$\begin{aligned} j = 1, \dots, n_s + 1, \quad \frac{d\bar{x}^j}{dt} &= H_0(\bar{x}^j, t), \quad \bar{x}^j = \ln(\bar{m}^j) \\ j = 1, \dots, n_s, \quad \frac{d\tilde{x}^j}{dt} &= \tilde{H}_0^j, \quad \tilde{x}^j = \ln(\tilde{m}^j) \end{aligned} \quad (8.66)$$

Le point important ici est de remarquer que les équations sur les valeurs moyennes et sur les bornes sont de même nature. Ce qui suggère que $\tilde{x}^j$ et $\bar{x}^j$ évoluent dans les mêmes proportions (figure 8.5). On peut mesurer cette

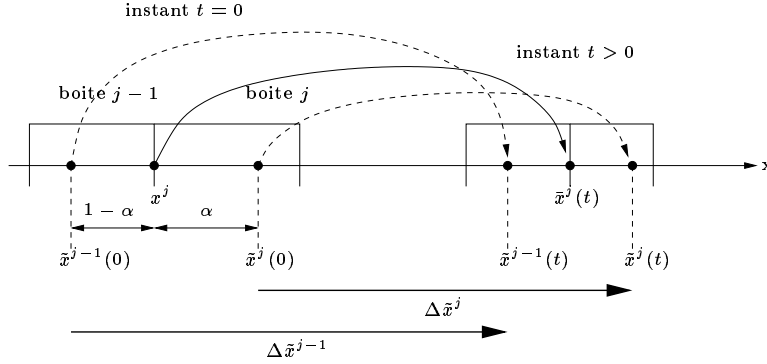


FIG. 8.5: Interpolation des bornes

proportion par l'indice $\alpha^j(t)$:

$$j \geq 2, \quad \alpha^j(t) = \frac{\bar{x}^j(t) - \tilde{x}^{j-1}(t)}{\tilde{x}^j(t) - \tilde{x}^{j-1}(t)} \quad (8.67)$$

qui n'est connu qu'à l'instant initial :

$$j \geq 2, \quad \alpha^j(0) = \frac{x^j - \tilde{x}^{j-1}(0)}{\tilde{x}^j(0) - \tilde{x}^{j-1}(0)} \quad (8.68)$$

L'intégration respective sur $[0, t]$ des équations (8.66) donne :

$$\begin{aligned} j \geq 1, \quad \tilde{x}^j(t) &= \tilde{x}^j(0) + \Delta \tilde{x}^j, \quad \Delta \tilde{x}^j = \int_0^t \tilde{H}_0^j(t') dt' \\ j \geq 1, \quad \bar{x}^j(t) &= x^j + \Delta \bar{x}^j, \quad \Delta \bar{x}^j = \int_0^t H_0^j(t') dt' \end{aligned} \quad (8.69)$$

dans lesquelles on ne souhaite pas calculer $\Delta \bar{x}^j$. On choisit donc d'interpoler la variation de chaque borne $\bar{x}^j$ par celle de ses deux valeurs moyennes adjacentes $\tilde{x}^{j-1}$ et $\tilde{x}^j$:

$$j \geq 1, \quad \Delta \bar{x}^j \simeq (1 - \alpha^j(0)) \Delta \tilde{x}^{j-1} + \alpha^j(0) \Delta \tilde{x}^j \quad (8.70)$$

où l'on fait l'hypothèse que les indices α^j varient faiblement, et peuvent être approchés par leur valeur initiale. Les bornes limites peuvent être extrapolées d'une façon similaire.

Remarque

Ce chapitre étant uniquement consacré à la condensation/évaporation, il n'est pas nécessaire d'effectuer une redistribution sur une grille fixe. Cette étape n'est donc pas précisée ici mais au chapitre 10 présentant le modèle d'aérosols *SIREAM*.

8.4 Etude dynamique

Dans cette partie on effectue une étude dynamique de la condensation/évaporation à partir de l'approche lagrangienne de boîtes, les systèmes différentiels résultants se caractérisent par une grande dispersion des échelles de temps.

8.4.1 Le système

Le système différentiel en temps que l'on souhaite résoudre se compose des équations (8.63), dans lesquelles on utilise l'expression (3.200) du transfert de masse, puis on remplace la concentration gazeuse c_i^g par son expression dans la conservation de la masse (8.58) :

$$\frac{d\tilde{m}_i^j}{dt} = a_i^j \left(K_i - \sum_{k=1}^{n_s} \tilde{m}_i^k N^k - \eta^j (c_i^{eq})^j \right) \quad (8.71)$$

où l'on note

$$a_i^j = 2\pi D_i d_p^j f(K_{n_i}^j, \alpha_i), \quad \eta^j = e^{\frac{4\sigma v_p}{R_g T d_p^j}} \quad (8.72)$$

On obtient un système fermé en masse $\tilde{m}_i^j$, que l'on peut réécrire sous la forme

$$\frac{dx}{dt} = f(x, t), \quad x = \underbrace{(\tilde{m}_1^1, \dots, \tilde{m}_{n_e}^1)}_{\text{taille } 1}, \dots, \underbrace{(\tilde{m}_1^{n_s}, \dots, \tilde{m}_{n_e}^{n_s})^T}_{\text{taille } n_s} \quad (8.73)$$

où $x(t)$ est le vecteur des inconnues $\tilde{m}_i^j$ arrangé par tailles croissantes. On note $n_x = n_e \times n_s$ la dimension du vecteur x .

8.4.2 Positivité

La positivité des équations (8.71) n'est pas immédiate car elles ne sont pas tout à fait de la forme production/conseommation $\frac{dc}{dt} = G - Pc$ avec G et

P positifs. Toutefois, des arguments de nature thermodynamique permettent de s'y ramener.

En effet lorsque la fraction massique en X_i tend vers 0 la loi de Henry pour les solutés assure que la concentration d'équilibre $(c_i^{eq})^j$ est proportionnelle à cette même fraction massique :

$$(c_i^{eq})^j \sim \frac{\tilde{m}_i^j}{\sum_{i'} \tilde{m}_{i'}^j} (c_i^{eq})^* \Rightarrow \lim_{m_i^j \rightarrow 0} (c_i^{eq})^j = 0 \quad (8.74)$$

où $(c_i^{eq})^*$ est la concentration d'équilibre du composant X_i pur. Ceci assure la positivité des l'équations (8.71).

8.4.3 Résolution en temps

Un point clé est le choix du schéma numérique d'interpolation temporelle de (8.71).

Soit une discrétisation temporelle $t_0, \dots, t_n, t_{n+1} \dots$, le pas de temps à la $n^{\text{ème}}$ étape vaut :

$$\Delta t_n = t_{n+1} - t_n \quad (8.75)$$

On note x_n l'approximation du vecteur x au temps t_n .

Le calcul de la thermodynamique, évaluée pour chaque boîte à chaque appel de f , représente une part importante du coût calcul. Ceci oriente le choix de l'algorithme vers des méthodes qui permettent de minimiser le nombre d'appels à la fonction f .

8.4.3.1 Schéma explicite *ETR*

On expose tout d'abord le schéma explicite à deux pas *ETR* à des fins de comparaison avec les méthodes implicites.

On note $\tilde{x}_{n+1}$ l'expression obtenue par un schéma d'Euler explicite :

$$\begin{aligned} \tilde{x}_{n+1} &= x_n + \Delta t_n f(x_n, t_n) \\ x_{n+1} &= x_n + \frac{\Delta t_n}{2} \left(f(x_n, t_n) + f(\tilde{x}_{n+1}, t_{n+1}) \right) \end{aligned} \quad (8.76)$$

8.4.3.2 Schéma implicite *Rosenbrock*

D'après ([117]) le schéma de *Rosenbrock* (*ROS2*) appliqué au système (8.73) s'écrit :

$$x_{n+1} = x_n + \frac{\Delta t_n}{2} (3k_1 + k_2) \quad (8.77)$$

où k_1 et k_2 sont respectivement solution des systèmes :

$$\begin{aligned} [I - \gamma \Delta t_n J(f)] k_1 &= f(x_n, t_n) \\ [I - \gamma \Delta t_n J(f)] k_2 &= f(\tilde{x}_{n+1}, t_{n+1}) - 2k_1 \end{aligned} \quad (8.78)$$

avec

$$\tilde{x}_{n+1} = x_n + \Delta t_n k_1, \quad \gamma = 1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (8.79)$$

Ce schéma nécessite le calcul du Jacobien, et la résolution de deux systèmes linéaires de taille $n_x \times n_x$.

8.4.4 Calcul adaptatif du pas de temps

Les schémas précédents sont d'ordre global 2 :

$$\sum_n |x_{n+1} - x(t_{n+1})|_2 \simeq C \left(\max_n \Delta t_n \right)^2 \quad (8.80)$$

On détermine le pas de temps suivant Δt_{n+1} à partir de l'erreur que l'on tolère, soit ε_r tel que :

$$\varepsilon_r |x_{n+1}|_2 \simeq C (\Delta t_{n+1})^2 \quad (8.81)$$

Par ailleurs on estime l'erreur locale par $|x_{n+1} - \tilde{x}_{n+1}|_2$:

$$\begin{aligned} |x_{n+1} - \tilde{x}_{n+1}|_2 &= |x_{n+1} - x(t_{n+1}) + x(t_{n+1}) - \tilde{x}_{n+1}|_2 \\ &\leq \underbrace{|x_{n+1} - x(t_{n+1})|_2}_{\simeq C'(\Delta t_n)^2} + \underbrace{|x(t_{n+1}) - \tilde{x}_{n+1}|_2}_{\simeq C(\Delta t_n)^3} \\ &\simeq C'(\Delta t_n)^2 \end{aligned} \quad (8.82)$$

En faisant l'hypothèse que $C \sim C'$ on obtient l'expression du pas de temps suivant :

$$\Delta t_{n+1} \simeq \Delta t_n \sqrt{\frac{\varepsilon_r |x_{n+1}|_2}{|x_{n+1} - \tilde{x}_{n+1}|_2}} \quad (8.83)$$

8.4.5 Calcul du Jacobien

Le schéma *ROS2* fait appel au calcul du Jacobien de f . Celui-ci est une matrice de taille $n_x \times n_x$ définie par :

$$k = 1, \dots, n_x, \quad l = 1, \dots, n_x, \quad J(f)_{kl} = \frac{\partial f^k}{\partial x^l} \quad (8.84)$$

où f^k est la $k^{\text{ème}}$ composante de la fonction f et x^l la $l^{\text{ème}}$ coordonnée de x .

On pose $k = (i-1)n_s + j$ et $l = (i'-1)n_s + j'$ où les indices i et i' dénotent des espèces semi-volatiles, les indices j et j' renvoient à des tailles d'aérosols.

Le terme (kl) du Jacobien s'écrit alors

$$\frac{\partial f^k}{\partial x^l} = \frac{\partial I_i^j}{\partial m_{i'}^{j'}} \quad (8.85)$$

On rappelle l'expression de f^k :

$$f^k = a_i^j \left(K_i - \sum_{k=1}^{n_s} \tilde{m}_i^k N^k - \eta^j (c_i^{eq})^j \right) \quad (8.86)$$

La dérivation de f^k comporte une partie linéaire, due au gaz, et une partie non-linéaire due au coefficient a_i^j , à l'effet Kelvin η^j et à la concentration d'équilibre $(c_i^{eq})^j$.

La partie linéaire est calculée analytiquement :

$$\left(\frac{\partial f^k}{\partial x^l} \right)_{\text{lin}} = -a_i^j N^{j'} \triangleq (d^{jj'})_i \quad (8.87)$$

Comme il n'existe pas de module de différentiation de la Thermodynamique, on approche la partie non-linéaire du jacobien par différences finies, soit ε_{jac} , au premier ordre on a :

$$\left(\frac{\partial f^k}{\partial x^l} \right)_{\text{non-lin}} \simeq \frac{f^k(\dots, x^l(1 + \varepsilon_{\text{jac}}), \dots) - f^k(\dots, x^l, \dots)}{x^l \varepsilon_{\text{jac}}} \triangleq (e^j)_{ii'} \quad (8.88)$$

où l'on garde arbitrairement constante la concentration gazeuse pour ne pas la dériver deux fois.

Pour j et j' variant entre 1 et n_s on note :

$$i = 1, \dots, n_g, \quad (d^{jj'})_i = a_i^j N^{j'} \quad (8.89)$$

et

$$i, i' = 1, \dots, n_g, \quad (e^j)_{ii'} = \left(\frac{\partial f^k}{\partial x^l} \right)_{\text{non-lin}} \quad (8.90)$$

On déduit la structure du Jacobien :

$$J(f) = \begin{pmatrix} e^1 - \text{diag}(d^{11}) & -\text{diag}(d^{12}) & \dots & -\text{diag}(d^{1 \ n_s}) \\ -\text{diag}(d^{21}) & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \\ -\text{diag}(d^{n_s \ 1}) & \dots & & e^{n_s} - \text{diag}(d^{n_s \ n_s}) \end{pmatrix} \quad (8.91)$$

Remarques

- Les matrices (e^j) sont indépendantes les unes des autres, illustrant le fait que le comportement thermodynamique de chaque aérosol ne dépend pas des autres. Le calcul de chaque matrice nécessite n_e appel à la fonction f^k .
- Le couplage des boîtes les unes par rapport aux autres est assuré par les termes diagonaux $(d^{jj'})_i$. Sans ces termes le Jacobien serait une matrice diagonale par bloc, plus facile à inverser.
- Par contre, sans la partie non-linéaire, celui-ci ne serait plus inversible, d'où l'importance des termes non-linéaires dans le comportement dynamique des schémas implicite.

8.4.6 Tests numériques

8.4.6.1 Conditions initiales

Dans le cadre de ces tests 0D, nous choisissons une distribution numérique d'aérosols de forme bimodale

$$n(\ln d_p) = \sum_{j=1}^2 \frac{N_t^j}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma_g^j} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln d_p - \ln d_g^j}{\ln \sigma_g^j} \right)^2 \right] \quad (8.92)$$

avec pour paramètres :

mode	N_t^j ($\#.cm^{-3}$)	d_g^j (μm)	σ_g^j (adim)
1	38000.0	0.013	1.6
2	5400.0	0.069	1.8

Le spectre des diamètres d'aérosols est discrétisé en $n_s = 50$ boîtes sur le spectre de diamètre $[d_p^m, d_p^M]$ avec :

$$d_p^m = 0.001 \mu m, \quad d_p^M = 5.0 \mu m \quad (8.93)$$

la composition des aérosols est supposée uniquement inorganique et uniforme, le pourcentage p_i en X_i dans les aérosols est donné pour toutes les tailles :

$$p_{Na}^1 = 0.3, \quad p_{SO_4}^1 = 0.0, \quad p_{NH_3}^1 = 0.3, \quad p_{NO_3}^1 = 0.2, \quad p_{Cl}^1 = 0.2 \quad (8.94)$$

La masse totale m de l'aérosol est calculée à partir du diamètre de l'aérosol en supposant une masse volumique initiale constante :

$$m = \rho_a \frac{\pi}{6} d_p^3, \quad \rho_a = 1.0 g.cm^{-3} \quad (8.95)$$

Les concentrations initiales gazeuses des espèces semi-volatiles sont :

$$\begin{aligned} c_{SO_4} &= 2.0 \mu g.m^{-3}, & c_{NH_3} &= 2.0 \mu g.m^{-3} \\ c_{NO_3} &= 2.0 \mu g.m^{-3}, & c_{Cl} &= 2.0 \mu g.m^{-3} \end{aligned} \quad (8.96)$$

8.4.6.2 Solution de référence

Afin d'effectuer des comparaisons entre différents schémas numériques, on établit une solution de référence avec le schéma *ETR* en prenant $\varepsilon = 0.0001$ et $n_s = 50$. La durée de simulation est $T = 1000.0 s$.

La figure 8.6 illustre l'évolution des diamètres d'aérosols pour chacune des tailles par rapport à leur valeur initiale. On note que la partie inférieure du spectre a fortement évolué sous l'effet de la condensation du sulfate. On observe par ailleurs qu'il n'y a pas croisement des différentes trajectoires.

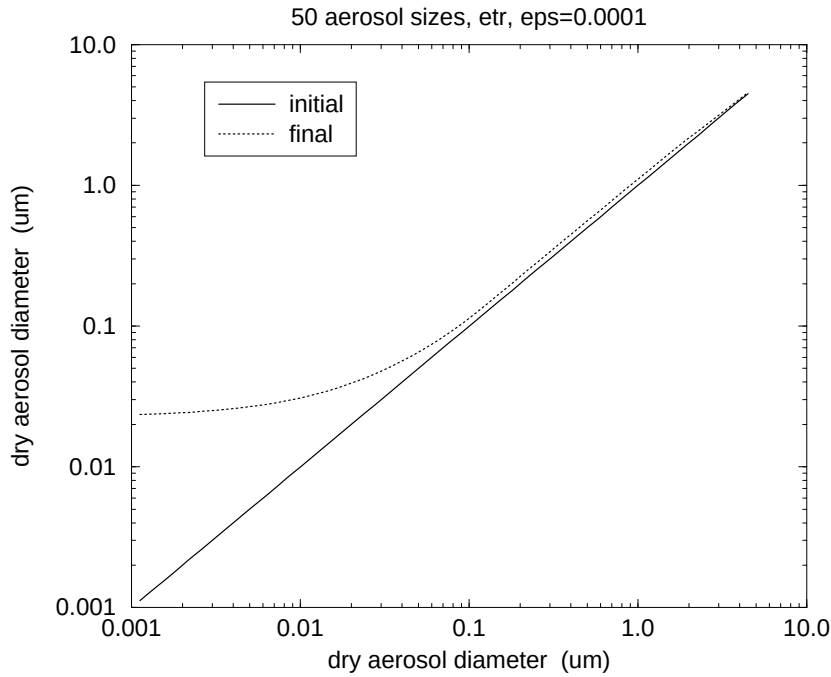


FIG. 8.6: Evolution des diamètres d'aérosols

La figure 8.7 illustre cette évolution des diamètres sur la densité de concentration numérique d'aérosols.

La figure 8.8 montre la composition finale des aérosols en pourcentage. Le pourcentage en eau se fait à partir de la masse totale, i.e. sèche plus humide,

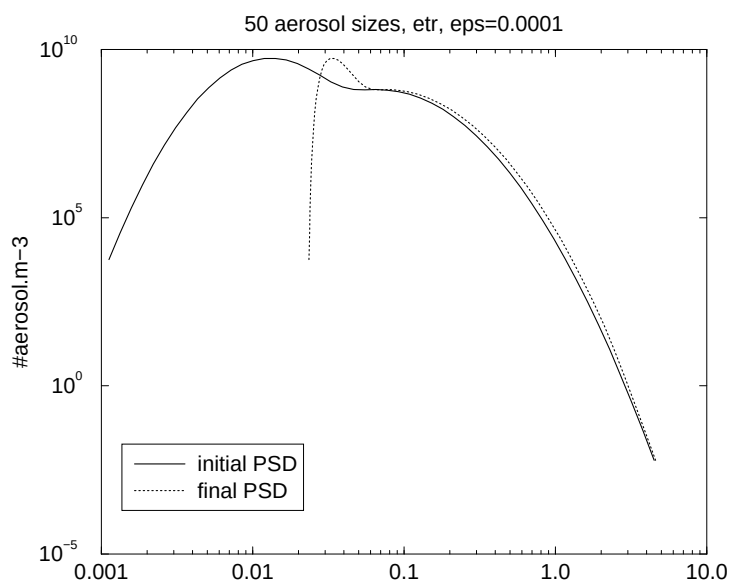


FIG. 8.7: Evolution de la densité de concentration numérique d'aérosols

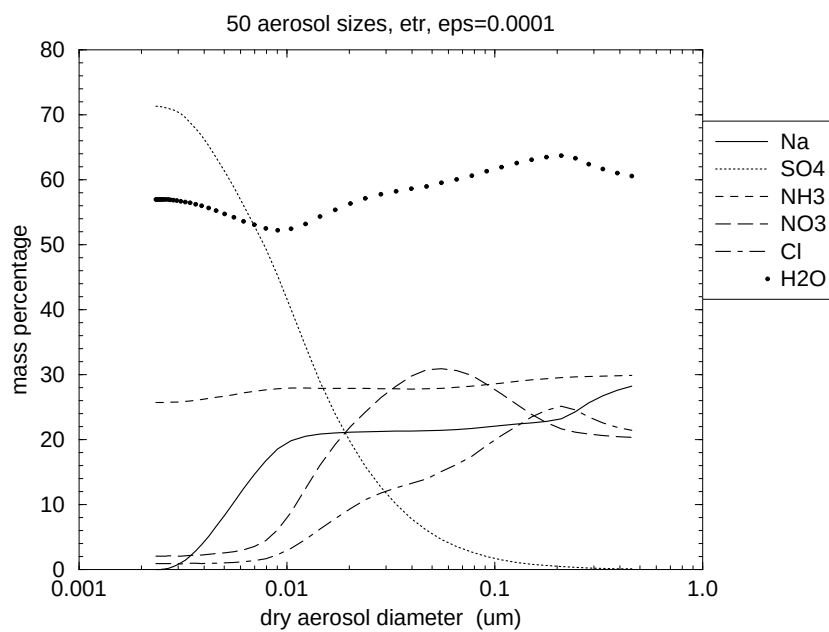


FIG. 8.8: Composition finale des aérosols

alors que le pourcentage en chaque espèce se fait par rapport à la masse sèche seulement.

Enfin la figure 8.9 illustre l'évolution de la concentration gazeuse.

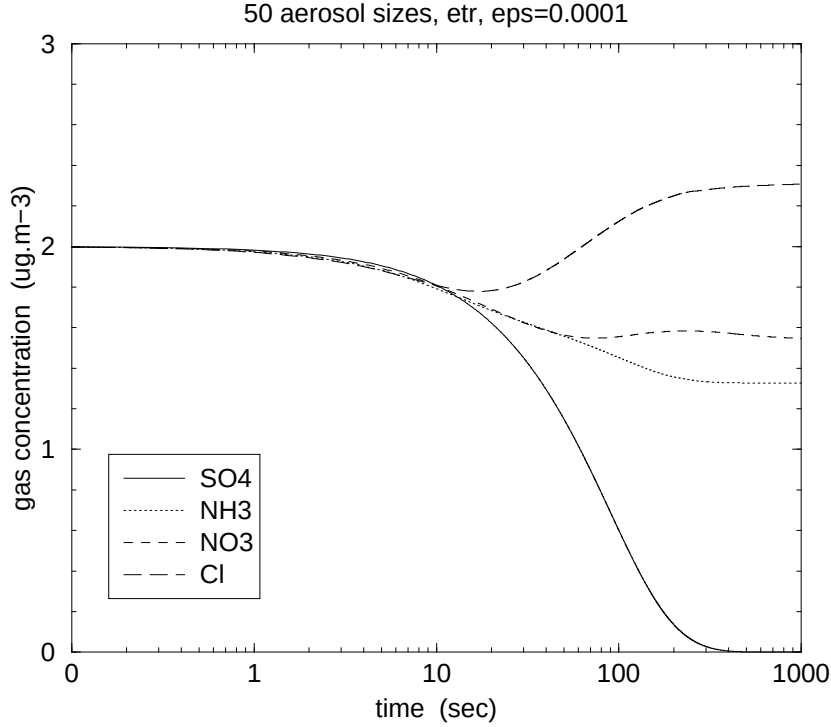


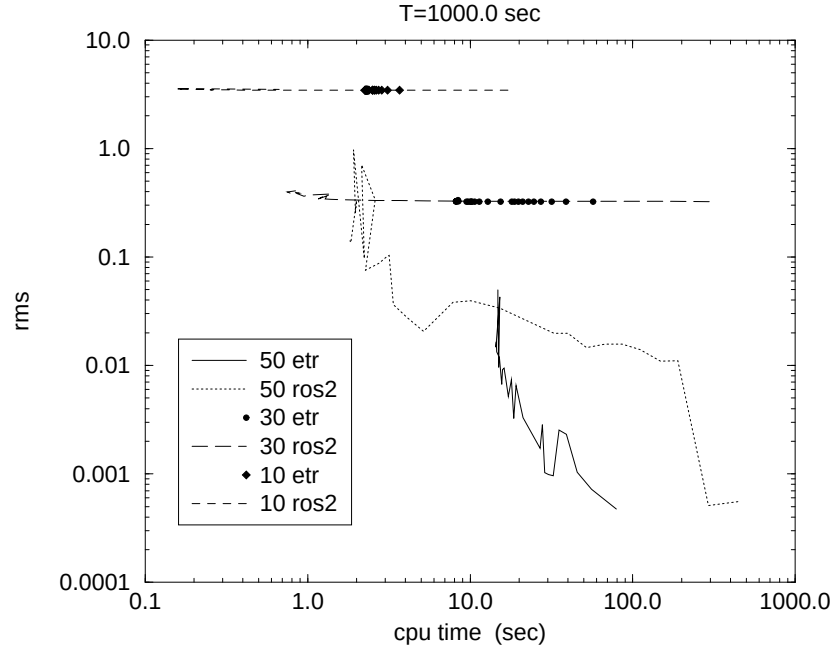
FIG. 8.9: Evolution des concentrations gazeuses

8.4.6.3 Comparaison entre *ROS2* et *ETR*

On compare les schémas numériques *ROS2* et *ETR* à partir de la solution de référence précédente pour différents nombre de tailles n_s et pour différents ε_r . Le paramètre ε_{jac} du calcul numérique du Jacobien (8.88) est pris égal à 10^{-10} pour tous les calculs.

La figure 8.10 montre l'erreur quadratique relative fonction du temps CPU. La comparaison entre les courbes pour différents nombre de tailles illustre que l'erreur due à la discrétisation est importante. Par ailleurs à nombre de tailles égal et pour des RMS comparable, le schéma *ROS2* est plus rapide que *ETR*, sauf lorsqu'on recherche une grande précision, de l'ordre de 10^{-3} .

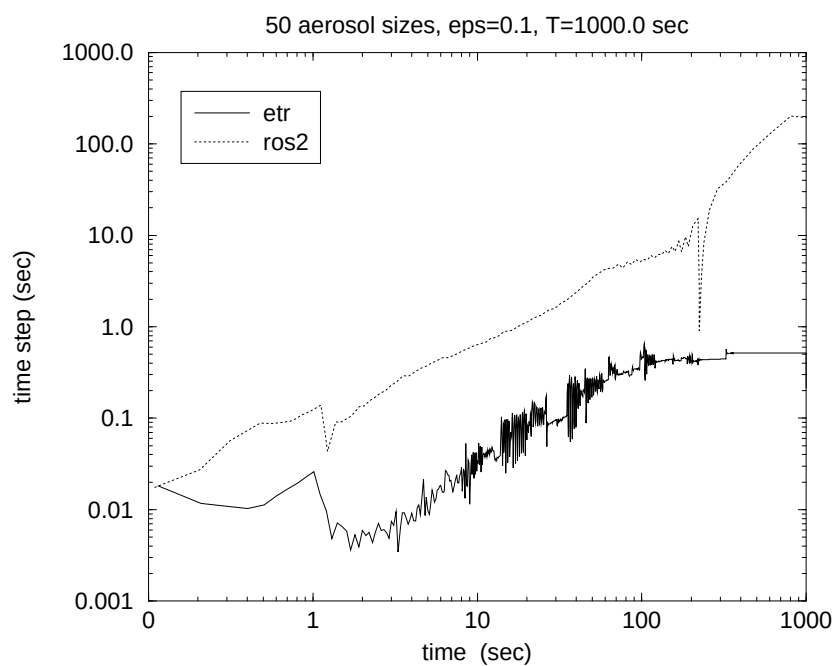
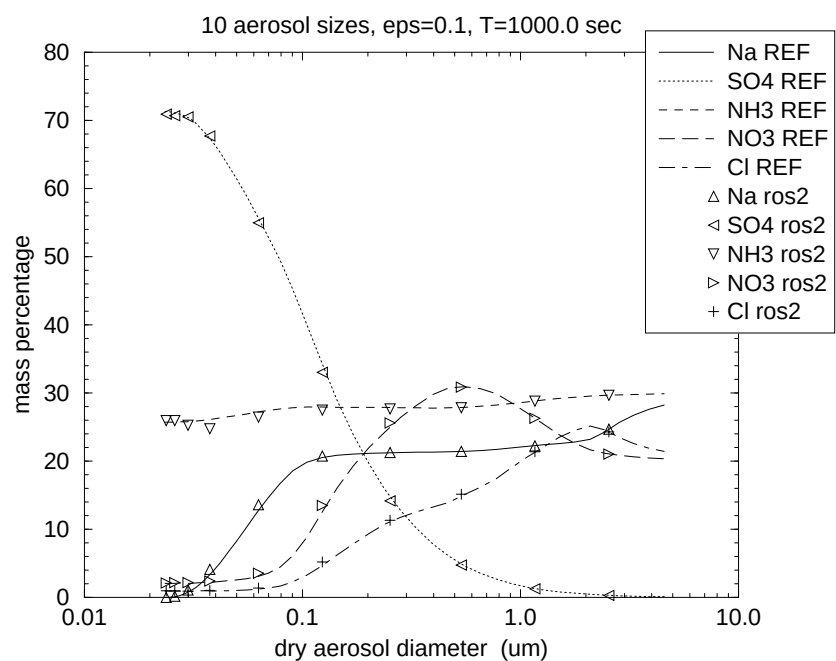
A noter que les résultats de *ROS2* sont relativement sensible au paramètre ε_{jac} .

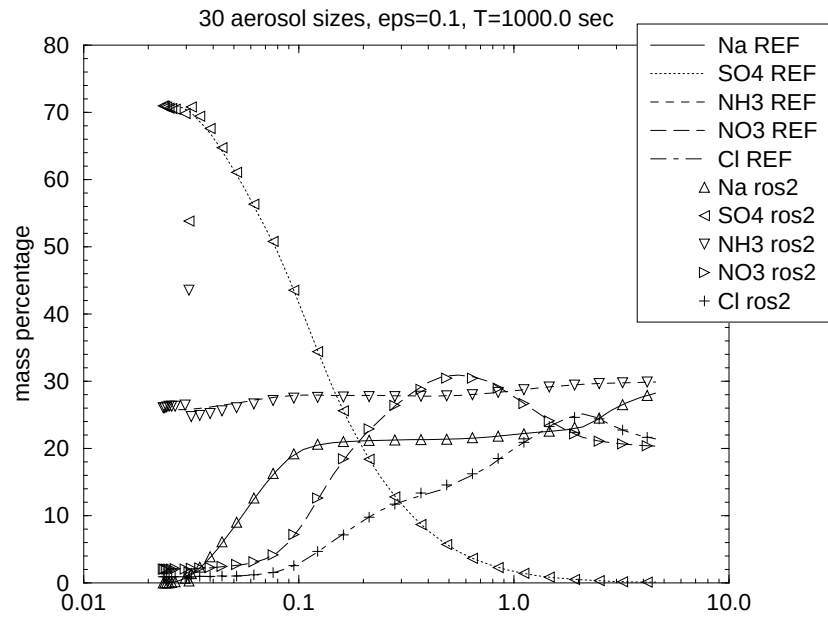
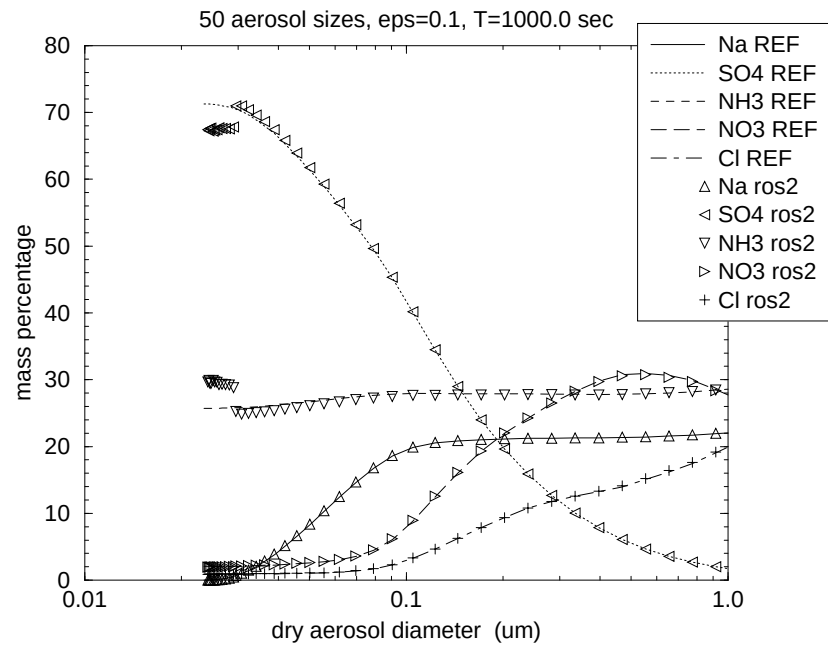
FIG. 8.10: Comparaison entre *ROS2* et *ETR*

La figure 8.11 montre l'évolution du pas de temps pour les deux schémas, le temps CPU dans ce cas pour *ETR* de *ROS2* sont respectivement 15.98 s et 2.92 s.

La dernière figure 8.10 met en évidence différents paliers d'erreur liés à la discrétisation de la taille d'aérosols. Afin d'illustrer l'impact de ces erreurs on montre respectivement dans les figures 8.12, 8.13 et 8.14 la comparaison entre la solution de référence et les solutions de *ROS2* pour $n_s = 10$, $n_s = 30$ et $n_s = 50$. On note que le "gros" des erreurs se concentre sur les petits aérosols, laissant le reste du spectre d'aérosols relativement stable.

En conclusion, le passage d'une erreur relative quadratique de 10^{-3} à 1 ne représente pas une dégradation sensible de la solution, sauf pour les petits aérosols lorsque l'intégration se passe mal.

FIG. 8.11: *ETR* versus *ROS2* $n_s = 50$, $\varepsilon_r = 0.1$ FIG. 8.12: Référence versus *ROS2* $n_s = 10$, $\varepsilon_r = 0.1$

FIG. 8.13: Référence versus $ROS2$ $n_s = 30$, $\varepsilon_r = 0.1$ FIG. 8.14: Référence versus $ROS2$ $n_s = 50$, $\varepsilon_r = 0.1$

8.5 Conclusion

Dans cette partie, nous avons développé les différentes méthodes de résolution de la condensation/évaporation. Le petit nombre de points auxquels nous sommes contraints dans un modèle 3D nous a conduit à préférer l'approche lagrangienne, et tout particulièrement le modèle de boîtes lagrangiennes, dont les équations peuvent être résolues par le solveur en temps implicite *ROS2*.

Ce dernier, comparé au solveur explicite *ETR*, se révèle plus rapide pour une précision donnée, mettant en évidence la raideur numérique de la condensation/évaporation.

Dans la suite, la condensation/évaporation est donc discrétisée suivant un modèle de boîtes lagrangiennes, puis intégré par le solveur *ROS2*. Les bornes seront interpolées d'après la partie 8.3.4.

Partie III

Le modèle d'aérosol SIREAM

Chapitre 9

Réduction

Résumé

En dépit des hypothèses effectuées afin de simplifier les équations de la GDE, celles-ci demeurent un système raide du fait de la condensation/évaporation. Cette raideur tient au fait que l'on tente de résoudre simultanément des tailles et espèces aux temps caractéristiques très dispersées.

Dans ce chapitre je m'intéresse aux possibilités de réduction de la condensation/évaporation, c'est-à-dire de résoudre séparément les espèces lentes et les espèces rapides. De telles initiatives ont déjà été développées dans [126, 125], et permettent de réduire significativement le coût calcul des modèles d'aérosols.

Ces modèles réduits sont souvent qualifiés de "hybride" car les espèces lentes y sont résolues dynamiquement, ce que nous avons fait jusqu'à présent, alors que les tailles et espèces rapides sont supposées en équilibre avec la phase gaz, et résolues par un modèle d'équilibre.

Je mets tout d'abord en évidence la raideur du système ainsi que sa répartition sur l'ensemble des tailles et espèces du modèle, ce qui permet de distinguer espèces lentes et espèces rapides. Je présente ensuite différents algorithmes de résolution des espèces rapides, rencontrés dans la littérature ([127, 18]), et effectue quelques tests numériques.

*Ce chapitre a fait l'objet d'un article soumis à **Journal of aerosol Science**.*

Sommaire

9.1	Introduction	233
9.2	Multicomponent GDE for aerosols	235
9.2.1	Background	235

9.2.1.1	Notations and units	235
9.2.1.2	0D Eulerian equations	236
9.2.1.3	Lumping	237
9.2.1.4	Gas equations	238
9.2.1.5	Logarithmic scale	238
9.2.2	Lagrangian formulation	239
9.2.3	Mass transfer	241
9.2.3.1	Condensation/evaporation rate	241
9.2.3.2	Mass-flux limitation	243
9.2.4	Timescales	244
9.3	Slow/fast reduction of the GDE	245
9.3.1	Reduction methods	245
9.3.1.1	Slow/fast systems	245
9.3.1.2	Some numerical criteria	247
9.3.2	Application to the GDE	248
9.3.3	Some numerical methods	250
9.3.3.1	Bulk equilibrium	251
9.3.3.2	Size resolved equilibrium	252
9.4	Numerical tests	253
9.4.1	Setup	253
9.4.2	Tests	254
9.4.2.1	Dynamic behavior	254
9.4.2.2	Benchmark of reducing methods	257
9.5	Conclusion	261

Abstract

The dynamical behaviour of atmospheric aerosols is characterized by a wide range of timescales, especially due to the fast growth of small particles through condensation/evaporation. The resulting models are particularly stiff and their numerical simulation still remains a challenge. Some techniques based on the assumption of condensation-evaporation equilibria are usually advocated in order to circumvent these difficulties.

The objective of this article is to review the different approaches and to investigate these points on a theoretical basis. The appropriate framework is the theory of reduction for slow/fast models, for which many tools are already available. We also propose a hierarchy of reduced models and compare some numerical algorithms in the case of inorganics.

Keywords

Aerosols, particles, GDE, condensation, evaporation, mass transfer, reduction, hybrid, equilibrium, dynamic, lagrangian, bins, bulk, size-resolved, slow/fast species, lumping, thermodynamic model, isorropia, inorganics .

9.1 Introduction

The accurate modeling of aerosol dynamics is a crucial issue in atmospheric sciences for many reasons :

- small particles may have a direct impact for health and as such are a key component for air pollution models : the smallest particles are supposed to have the most adverse effect ;
- the coupling with gas-phase through condensation/evaporation may modify the gas-phase concentrations and depends on the size distribution and chemical composition ;
- at larger scales, the (direct) radiative impact of aerosols is still uncertain and is strongly related to the size distribution and chemical composition of aerosols ;
- through cloud condensation on existing particles (the Cloud Condensation Nuclei), which is strongly related to the size and composition as well, the aerosols also have an (indirect) effect for the radiative state of the atmosphere.

The aerosol dynamics is based on the so-called General Dynamics Equation (GDE) for aerosols, which describes the time evolution of the particle size distribution (PSD in the sequel) and of the chemical composition in a well

stirred tank reactor. This corresponds in practice to a grid cell of a three-dimensional eulerian Chemistry-Transport-Model.

The processes to be described are nucleation, (brownian) coagulation and condensation/evaporation (gas to particle conversion). We refer for instance to [1] for a general presentation.

The numerical simulation of the GDE is still a challenging point in current Chemistry-Transport Models : the resulting equations are integro-differential equations with a large number of discretized degrees of freedom (in practice : the product of the number of chemical species taken into account by the number of size bins in a size-resolved approach). A key feature is related to the wide range of the characteristic timescales related to condensation/evaporation. This induces the well known *stiffness* of the evolution system, which may be characterized by fast transient phases (the quick growth of small particles) and the need for appropriate numerical tools for time integration (implicit methods rather than explicit ones).

The numerical counterpart is a drastic increase of CPU time, even with the best available (implicit) solvers. An alternative approach is based on assumptions related to the equilibrium of condensation/evaporation. Many techniques have already been proposed. For a long time, condensation/evaporation has not been dynamically solved and a bulk equilibrium was supposed ([17, 19, 128, 15]). Size-resolved equilibria ([16, 129]) or bulk equilibrium with size-resolved redistribution ([127]) have also been proposed. One very promising method is the so-called hybrid approach ([126, 130]) with a partition of the distribution into small particles (supposed to be at equilibrium) and large particles (given by condensation/evaporation dynamics).

These works have been mainly led in the framework of 3D modeling and, up to our knowledge, a theoretical investigation has not been led before. The objective of this paper is to apply an appropriate theoretical framework (that is the theory of reduction of slow/fast systems) to the GDE and to derive the appropriate reduced models. This article is therefore a follower of previous works devoted to the reduction of atmospheric chemistry : gas-phase chemistry ([131]) and aqueous-phase chemistry ([41, 132]) have already been investigated.

In a first step, the objective of this article is not to propose an alternative to the currently used methods for 3D modeling : there are many reasons for uncertainty (lack of emission data, lack of size-resolved data, modeling of Secondary Organic Aerosols) and, at this stage, this is perhaps not a crucial point to minimize the error related to equilibria assumptions. However, we think that this is valuable to give a common basis to these approaches and to use some tools that have already been used for similar problems. The focus of this article is then the methodology and the assessment of the validity of

reduced models.

This article is organized as follows.

We briefly recall the GDE in the first section with a special attention paid to a lagrangian formulation of the condensation/evaporation process. The magnitude of timescales is also estimated. In the second section, we give the main features of slow/fast systems and we present the reducing methods and the application to the GDE. Some numerical tests are presented in the third section with a system of inorganic atmospheric aerosols, based on the thermodynamic model Isorropia ([19]). We also propose some appropriate methods for solving the reduced models, which appears to be particularly difficult to be integrated.

9.2 Multicomponent GDE for aerosols

9.2.1 Background

9.2.1.1 Notations and units

In the sequel, aerosol number is symbolized by $\#$, aerosol mass is expressed in μg , air volume in m^3 , and time in seconds s .

The number size distribution (NSD), in $\#.m^{-3}.\mu g^{-1}$, is described by a continuous density $m \mapsto n(m, t)$ with respect to aerosol mass m , so that $n(m, t) dm$ represents the number concentration of aerosols whose masses range between m and $m + dm$, at time t .

Let n_c be the number of aerosol chemical components X_i . The mass size distribution (MSD) of X_i , in $\mu g.m^{-3}.\mu g^{-1}$, is described by a continuous density $m \mapsto q_i(m, t)$.

We define m_i the amount of X_i in one single aerosol : $m_i \triangleq \frac{q_i}{n}$ such that $\sum_{i=1}^{n_c} m_i(m, t) = m$. We use internally mixed aerosols, that is to say that m_i only depends on aerosols size : the aerosols with the same size have the same composition.

Let $I_i(m, t)$ be the condensation/evaporation (c/e) rate of semi-volatile species X_i to aerosols of mass m , in $\mu g.s^{-1}$. The total c/e rate for one aerosol, usually referred as the growth rate I_0 , is defined by :

$$I_0(m, t) \triangleq \sum_{i=1}^{n_c} I_i(m, t) \quad (9.1)$$

We note $J_0(t)$ the nucleation rate, i.e. the number of aerosols nucleated per units of time and air volume, expressed in $\#.m^{-3}.s^{-1}$.

Let m_0 be the smallest aerosol mass, below which an aerosol is no more stable, above which it begins to grow by condensation. Therefore this mass is determined by the nucleation process.

We define the coagulation kernel $K(m_1, m_2)$ as the collision rate between two aerosols of masses m_1 and m_2 , in $m^3.s^{-1}$. The relevant process for atmospheric aerosols is mainly brownian motion.

We note χ_i the production rate of species X_i due to chemical reactions inside one single aerosol, in $\mu g.s^{-1}$.

9.2.1.2 0D Eulerian equations

The physical processes that govern the aerosol distribution are coagulation, c/e, nucleation and internal chemical reactions. The NSD and MSD satisfy the following equations ([1, 67]) :

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t}(m, t) = & \underbrace{\theta(m \geq 2m_0) \frac{1}{2} \int_{m_0}^{m-m_0} K(\tilde{m}, m - \tilde{m}) n(\tilde{m}, t) n(m - \tilde{m}, t) d\tilde{m}}_{\text{coagulation gain}} \\ & - \underbrace{n(m, t) \int_{m_0}^{\infty} K(m, \tilde{m}) n(\tilde{m}, t) d\tilde{m}}_{\text{coagulation loss}} - \underbrace{\frac{\partial(I_0 n)}{\partial m}}_{\text{c/e advection}} \end{aligned} \quad (9.2)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial q_i}{\partial t}(m, t) = & \underbrace{\theta(m \geq 2m_0) \int_{m_0}^{m-m_0} K(\tilde{m}, m - \tilde{m}) q_i(\tilde{m}, t) n(m - \tilde{m}, t) d\tilde{m}}_{\text{coagulation gain}} \\ & - \underbrace{q_i(m, t) \int_{m_0}^{\infty} K(m, \tilde{m}) n(\tilde{m}, t) d\tilde{m}}_{\text{coagulation loss}} \\ & - \underbrace{\frac{\partial(I_0 q_i)}{\partial m}}_{\text{c/e advection}} + \underbrace{(I_i n)(m, t)}_{\text{c/e mass transfer}} + \underbrace{\chi_i(m_1, \dots, m_{n_c}, t) n(m, t)}_{\text{chemical production rate}} \end{aligned} \quad (9.3)$$

with boundary conditions determined by nucleation :

$$(I_0 n) \Big|_{m_0}(t) = J_0(t), \quad (I_0 q_i) \Big|_{m_0}(t) = m_i(m_0, t) J_0(t) \quad (9.4)$$

The function $\theta(\mathbf{E})$ is equal to 1 if the logical expression $\mathbf{E}$ is met, to 0 otherwise.

For the purpose of this article we will focus on the c/e process, so omitting coagulation and nucleation. However coagulation is often neglected in urban simulations ([56]) and numerical resolution of (9.2) and (9.3) is usually done by splitting, making this approach still relevant.

9.2.1.3 Lumping

Chemical production rates χ_i mostly refers to reversible reactions, as solid precipitation or ionic dissolution. As these reactions are usually much faster than other physical processes, we would like to avoid solving them by introducing lumped species.

For example ammoniac can exist either in liquid state $(NH_3)_l$, either in ionic state NH_4^+ , or in solid state associated with other species, e.g. $(NH_4Cl)_s$. We then define for ammoniac one lumped species NH_3 , which gathers all possible states of ammoniac in aerosol, whose density is defined by :

$$\tilde{q}_{NH_3} \triangleq q_{(NH_3)_l} + \frac{M_{NH_3}}{M_{NH_4^+}} q_{NH_4^+} + \frac{M_{NH_3}}{M_{NH_4Cl}} q_{NH_4Cl} + \dots \quad (9.5)$$

where M_i stands for the molar mass of species X_i . As the total amount of ammoniac is conserved by chemical reactions, the chemical production rate of NH_3 is zero :

$$\tilde{\chi}_{NH_3} = \chi_{(NH_3)_l} + \frac{M_{NH_3}}{M_{NH_4^+}} \chi_{NH_4^+} + \frac{M_{NH_3}}{M_{NH_4Cl}} \chi_{NH_4Cl} + \dots = 0 \quad (9.6)$$

In the same way we define n_e densities $\tilde{q}_i$ for lumped species X_i such that :

$$\frac{\partial \tilde{q}_i}{\partial t}(m, t) + \frac{\partial(\tilde{I}_0 \tilde{q}_i)}{\partial m} = (\tilde{I}_i n)(m, t) \quad (9.7)$$

where $\tilde{m}_i$ is the single aerosol mass for lumped species X_i , defined by ratio $\tilde{q}_i/n$, and $\tilde{I}_i$ is the c/e mass transfer for lumped species X_i , defined in the same way as (9.5).

We now refer to non-lumped species as internal ones, given by the thermodynamic equilibrium :

$$\chi_i(m_1, \dots, m_{n_c}, t) = 0 \quad (9.8)$$

Furthermore, the c/e of water is usually much faster than any other lumped species ([133]) due to its relative abundance in atmosphere, which may drastically increase the stiffness. Water is then usually supposed to be at equilibrium.

In order to avoid solving water, densities $\tilde{q}_i$ are rewritten with respect to dry aerosol mass m_d . We define the new NSD $m_d \mapsto n^d(m_d, t)$ and lumped MSD $m_d \mapsto \tilde{q}_i^d(m_d, t)$. Following (9.2) and (9.7), we have :

$$\frac{\partial n^d}{\partial t}(m_d, t) + \frac{\partial(\tilde{I}_d n^d)}{\partial m_d} = 0, \quad \frac{\partial \tilde{q}_i^d}{\partial t}(m_d, t) + \frac{\partial(\tilde{I}_d \tilde{q}_i^d)}{\partial m_d} = (\tilde{I}_i n^d)(m_d, t) \quad (9.9)$$

where $\tilde{I}_d$ is the dry aerosol growth rate. The application of (9.7) for H_2O leads to :

$$\tilde{I}_{H_2O} = 0 \quad (9.10)$$

The equations (9.8) and (9.10) together with mass conservation constitute the inorganic equilibrium model we have to solve to get internal species concentrations and aerosol liquid water content. In practice, this model is solved by a thermodynamic model for inorganics. Among a list of candidates, we use in practice Isorropia [19].

Notice that this is a first reduced model of the initial exact model.

9.2.1.4 Gas equations

As c/e is a transfer process between gas and aerosols, we have to write the corresponding equations for gas concentrations. We note $c_i^g(t)$ the bulk gas concentration of semi-volatile lumped species X_i , in $\mu g \text{ m}^{-3}$. The mass conservation of species X_i gives :

$$c_i^g(t) + \int_{m_{d_0}}^{\infty} \tilde{q}_i(m_d, t) dm_d \triangleq K_i \quad (9.11)$$

where K_i is the total concentration of lumped species X_i . From (9.9) we derive :

$$\frac{dc_i^g}{dt} = - \int_{m_{d_0}}^{\infty} (\tilde{I}_i n^d)(m_d, t) dm_d \quad (9.12)$$

In order to avoid too heavy notations, we rename the dry aerosol mass m^d in m , all lumped densities $\tilde{q}_i^d$ in q_i , all mass transfer rates $\tilde{I}_i$ in I_i and $\tilde{I}_d$ in I_0 , for the next sections.

9.2.1.5 Logarithmic scale

Because NSD and MSD lie on several orders of magnitude, (9.9) is generally written in a logarithmic scale. Let us define densities $x \mapsto n(x, t)$ and $x \mapsto q_i(x, t)$ with $x = \ln(m)$. As :

$$n(x, t) dx = n(m, t) dm, \quad q_i(x, t) dx = q_i(m, t) dm \quad (9.13)$$

we obtain :

$$n(x, t) = m \ n(m, t) , \quad q_i(x, t) = m \ q_i(m, t) \quad (9.14)$$

For the new densities, we derive from (9.9) :

$$\frac{\partial n}{\partial t}(x, t) + \frac{\partial(H_0 n)}{\partial x} = 0 , \quad \frac{\partial q_i}{\partial t}(x, t) + \frac{\partial(H_0 q_i)}{\partial x} = (I_i n)(x, t) , \quad H_0 = \frac{I_0}{m} \quad (9.15)$$

Mass conservation (9.11) and bulk gas (9.12) are respectively :

$$c_i^g(t) + \int_{x_0}^{\infty} q_i(x, t) dx \triangleq K_i , \quad \frac{dc_i^g}{dt} = - \int_{x_0}^{\infty} I_i(e^x, t) n(x, t) dx \quad (9.16)$$

9.2.2 Lagrangian formulation

In order to study the dynamics of c/e we choose a lagrangian approach. This formulation is particularly appropriate in order to study the dynamic behaviour of aerosols [86, 84, 105]. Notice that the eulerian logarithmic formulations were also found to lead to numerical diffusion ([92]) due to the advection term.

The aerosol size spectrum is discretized in n_s lagrangian bins $[\bar{x}^j, \bar{x}^{j+1}]$, $j = 1, \dots, n_s$. Let us define the c/e characteristic curves :

$$j = 1, \dots, n_s + 1 , \quad \frac{d\bar{x}^j}{dt} = H_0(\bar{x}^j, t) \quad (9.17)$$

Provided that the $n_s + 1$ curves cannot cross themselves, we can define integrated quantities over each bin :

$$N^j(t) = \int_{\bar{x}^j(t)}^{\bar{x}^{j+1}(t)} n(x, t) dx , \quad Q_i^j(t) = \int_{\bar{x}^j(t)}^{\bar{x}^{j+1}(t)} q_i(x, t) dx \quad (9.18)$$

We then integrate (9.15) over each bin $j = 1, \dots, n_s$:

$$\begin{aligned} \frac{dN^j}{dt}(t) &= \frac{d\bar{x}^{j+1}}{dt} n(\bar{x}^{j+1}, t) - \frac{d\bar{x}^j}{dt} n(\bar{x}^j, t) + \int_{\bar{x}^j}^{\bar{x}^{j+1}} \frac{\partial n}{\partial t}(x, t) dx \\ &= (H_0 n)(\bar{x}^{j+1}, t) - (H_0 n)(\bar{x}^j, t) - \int_{\bar{x}^j}^{\bar{x}^{j+1}} \frac{\partial(H_0 n)}{\partial x}(x, t) dx \\ &= 0 \end{aligned} \quad (9.19)$$

The advection term due to c/e exactly compensates the bound variations, so that N^j remains constant under c/e. In the same way, the integrated quantities Q_i^j are given by :

$$\frac{dQ_i^j}{dt}(t) = \int_{\bar{x}^j}^{\bar{x}^{j+1}} I_i(e^x, t) n(x, t) dx \quad (9.20)$$

Note at this stage that (9.20) is still exact. The crucial point is that it does not provide a way for computing Q_i^j as the NSD $x \mapsto n(x, t)$ is not known inside each bin. We have to propose a kind of closure scheme by approximating $x \mapsto n(x, t)$ in each bin.

The simplest closure scheme is to approximate $x \mapsto n(x, t)$ by constant functions :

$$x \in [\bar{x}^j, \bar{x}^{j+1}[, \quad n(x, t) = \frac{N^j(t)}{h^j(t)} , \quad h^j(t) \triangleq \bar{x}^{j+1}(t) - \bar{x}^j(t) \quad (9.21)$$

so that (9.20) becomes

$$\frac{dQ_i^j}{dt}(t) = N^j(t) \int_{\bar{x}^j}^{\bar{x}^{j+1}} \frac{I_i(e^x, t)}{h^j(t)} dx \quad (9.22)$$

The c/e growth $I_i(e^x, t)$ can then be approximated by the following closure scheme :

$$x \in [\bar{x}^j, \bar{x}^{j+1}[, \quad I_i(e^x, t) \simeq I_i(\tilde{m}^j, t) , \quad \tilde{m}^j = \sum_{j=1}^{n_e} \tilde{m}_i^j , \quad \tilde{m}_i^j \triangleq \frac{Q_i^j}{N^j} \quad (9.23)$$

and (9.20) is finally approximated by

$$\frac{dQ_i^j}{dt}(t) = N^j I_i(\tilde{m}^j, t) \quad (9.24)$$

The mass conservation and bulk gas equations (9.16) are simplified as :

$$c_i^g(t) + \sum_{j=1}^{n_s} Q_i^j(t) \triangleq K_i , \quad \frac{dc_i^g}{dt} = - \sum_{j=1}^{n_s} I_i^j N^j \quad (9.25)$$

The bounds in (9.17) still need to be solved and a kind of closure scheme has to be chosen. By defining $\tilde{x}^j = \ln(\tilde{m}^j)$, (9.24) leads to :

$$j = 1, \dots, n_s , \quad \frac{d\tilde{x}^j}{dt} = H_0(\tilde{x}^j, t) \quad (9.26)$$

which is similar to (9.17). The time integration over $[t_a, t_b]$ gives :

$$j = 1, \dots, n_s , \quad \tilde{x}_b^j - \tilde{x}_a^j = \int_{t_a}^{t_b} H_0(\tilde{x}^j(t), t) dt \triangleq \Delta \tilde{x}^j \quad (9.27)$$

$$j = 1, \dots, n_s + 1 , \quad \bar{x}_b^j - \bar{x}_a^j = \int_{t_a}^{t_b} H_0(\bar{x}^j(t), t) dt \quad (9.28)$$

As $\tilde{x}^j$ and $\bar{x}^j$ are similar quantities, one idea is to compute each bound by interpolation of its adjacent bins. (9.28) is then replaced by

$$j = 2, \dots, n_s, \quad \bar{x}_b^j - \bar{x}_a^j = (1 - \alpha)\Delta\tilde{x}^{j-1} + \alpha\Delta\tilde{x}^j, \quad \alpha = \frac{\bar{x}_a^j - \tilde{x}_a^{j-1}}{\tilde{x}_a^j - \tilde{x}_a^{j-1}} \quad (9.29)$$

where $\tilde{x}_b^j$, $\tilde{x}_a^j$ and $\bar{x}_a^j$ are known quantities. The lowest bound $\bar{x}_b^1$ and the uppest bound $\bar{x}_b^{n_s+1}$ can be extrapolated.

9.2.3 Mass transfer

9.2.3.1 Condensation/evaporation rate

Let us first recall the c/e transfer rate expression for species i in bin j :

$$I_i^j = \underbrace{2\pi D_i^g d_p^j f(K_{n_i}^j, \alpha_i)}_{\alpha_i^j} \left(c_i^g - \eta_i^j (d_p^j) (c_i^s)^j(t) \right) \quad (9.30)$$

D_i^g is the air-diffusion coefficient of volatile specie X_i . d_p^j is the aerosol wet diameter. $f(K_{n_i}^j, \alpha_i)$ is the correction function ([71]) due to non-continuous effects, depending on Knudsen number $K_{n_i}^j$ and accomodation coefficient α_i . c_i^g is the X_i bulk gas concentration. c_i^s is the X_i gas concentration near the aerosol surface. η_i^j is the Kelvin effect correction.

The gas concentration c_i^s near the aerosol surface usually obeys to a relaxation model towards Henry/Raoult laws. As this relaxation is much faster than any other processes ([1]), the surface concentration is replaced by the equilibrium concentration :

$$(c_i^s)^j = c_i^{eq}(\tilde{m}_1^j, \dots, \tilde{m}_{n_e}^j) \quad (9.31)$$

This later concentration can be obtained from thermodynamic equilibrium models, such as Isorropia and [134] for inorganics. A pseudo-ideal aerosol solution is used for organics ([30]). Furthermore as equilibrium laws only depend on mass fraction, multiplying lumped masses $\tilde{m}_i^j$ by any positive number λ does not change equilibrium concentrations :

$$\forall \lambda > 0, \quad c_i^{eq}(\lambda \tilde{m}_1^j, \dots, \lambda \tilde{m}_{n_e}^j) = c_i^{eq}(\tilde{m}_1^j, \dots, \tilde{m}_{n_e}^j) \quad (9.32)$$

so that (9.31) is equivalent to :

$$(c_i^s)^j = c_i^{eq}(Q_1^j, \dots, Q_{n_e}^j) \quad (9.33)$$

By replacing the bulk and surface gas concentrations with their expression in (9.25) and (9.33), the equations (9.24) are modified as :

$$\frac{dQ_i^j}{dt}(t) = N^j a_i^j(t) \left(K_i - \sum_{j=1}^{n_s} Q_i^j(t) - \eta_i^j c_i^{eq}(Q_1^j, \dots, Q_{n_e}^j) \right) \quad (9.34)$$

which defines a system for the integrated quantities Q_i^j .

Nevertheless, this system is not yet completely closed as the transfer rate depends on aerosol diameter, to be computed according to integrated quantities Q_i^j .

Aerosol volume

As aerosol diameter is needed to compute the c/e mass transfer, we have to compute the aerosol volume, noted v_p in μm^3 , from integrated quantities. This one can be computed according to the aerosol internal chemical composition, which is itself a result of equilibrium models. If there exist both solid and liquid phases, the aerosol volume is the sum of each volume's phase :

$$v_p = v_{sld} + v_{liq} \quad (9.35)$$

Each solid forms one pure phase, the solid phase's volume is exactly the sum of all existing solids' volume, labeled by i_s :

$$v_{sld} = \sum_{i_s} \frac{m_{i_s}}{\rho_{i_s}^*} \quad (9.36)$$

where m_{i_s} is the X_{i_s} solid mass computed by the thermodynamic model, and $\rho_{i_s}^*$ its pure density.

The liquid volume is usually an extensive function of aqueous and ionic species, labeled by i_l :

$$v_{liq} = \sum_{i_l} V_{i_l} n_{i_l} \quad (9.37)$$

where n_{i_l} is the molar number of X_{i_l} , computed by thermodynamic equilibrium, and V_{i_l} the partial molar volume of X_{i_l} in the given liquid mixture.

Expressions (9.35), (9.36) and (9.37) are still exact. However V_{i_l} is a non linear function of aerosol composition, which is not well known, and so approximated as follows :

$$V_{i_l} \simeq \frac{M_{i_l}}{\rho_{i_l}^*} \quad (9.38)$$

with M_{i_l} the molar mass of liquid component X_{i_l} and $\rho_{i_l}^*$ its pure liquid density.

9.2.3.2 Mass-flux limitation

The aerosol system to be solved is for $i = 1, \dots, n_e$ and $j = 1, \dots, n_s$:

$$\frac{dQ_i^j}{dt}(t) = N^j a_i^j(t) \left(K_i - \underbrace{\sum_{j=1}^{n_s} Q_i^j(t)}_{c_i^g} - \eta_i^j c_i^{eq}(Q_1^j, \dots, Q_{n_e}^j) \right) \quad (9.39)$$

As pointed out in [134] the mass transfer has an upper bound :

$$\frac{dQ_i^j}{dt}(t) \leq N^j a_i^j(t) c_i^g(t) \quad (9.40)$$

but no lower bound due to the fact that the gas equilibrium concentration c_i^{eq} is not bounded. System (9.39) may then become very stiff in case of evaporation.

To overcome this stiffness, the idea developed in [134] is to restrict the mass transfer rate I_i of species X_i to a given percentage A of X_i mass $\tilde{m}_i$ existing in one aerosol. A is usually near of magnitude 10%.

Nevertheless this restriction cannot be applied independantly on each species because they are, especially inorganics, coupled by internal chemical reactions. The restriction process must respect the internal chemical system, and then be applied to the stiffest internal species.

For inorganics, let us assess the hydronium time scale for H^+ cations, noted τ_{H^+} :

$$\begin{aligned} \tau_{H^+} &= \frac{n_{H^+}}{|J_{H^+}|} = \frac{n_{H^+}}{|2J_{H_2SO_4} + J_{HCl} + J_{HNO_3} - J_{NH_3}|} \\ &\geq \frac{n_{H^+}}{2|J_{H_2SO_4}| + |J_{HCl}| + |J_{HNO_3}| + |J_{NH_3}|}, \quad J_i = \frac{I_i}{M_i} \end{aligned} \quad (9.41)$$

where n_{H^+} is the molar number of H^+ in given aerosol, expressed in mol, and J_i the molar transfer rate of species X_i , expressed in mol.s^{-1} . From (9.41) one gets :

$$\tau_{H^+} \geq \frac{n_{H^+}}{2 \frac{n_{H_2SO_4}}{\tau_{H_2SO_4}} + \frac{n_{HNO_3}}{\tau_{HNO_3}} + \frac{n_{HCl}}{\tau_{HCl}} + \frac{n_{NH_3}}{\tau_{NH_3}}} \geq \frac{n_{H^+}}{n_H} \min_i(\tau_i) \quad (9.42)$$

with $n_H = 2n_{H_2SO_4} + n_{HNO_3} + n_{HCl} + n_{NH_3}$. In most cases the ratio between n_{H^+} and n_H is very small and this inequality shows that the timescale for hydronium ions is much smaller than the smallest timescale ([135]) of X_i lumped species.

The inorganics flux limitation has then to be applied to H^+ flux.

9.2.4 Timescales

Such models are characterized by a widespread of timescales and we now derive some estimations of these timescales.

Let us write τ_i^j , τ^j , and τ_i^g the time scales for X_i species in aerosol bin j , for bin j as a whole and for the gas phase X_i , respectively. They are given in a first approach by :

$$\tau_i^j = \frac{\tilde{m}_i^j}{|I_i^j|}, \quad \tau^j = \frac{\tilde{m}^j}{|I_0^j|}, \quad \tau_i^g = \frac{c_i^g}{\left| \frac{dc_i^g}{dt} \right|} \quad (9.43)$$

The global aerosol timescales can be derived from that of its components as follows :

$$\tau^j = \frac{\tilde{m}^j}{|I_0^j|} = \frac{\sum_{i=1}^{n_e} \tilde{m}_i^j}{\left| \sum_{i=1}^{n_e} I_i^j \right|} \geq \frac{\sum_{i=1}^{n_e} \tilde{m}_i^j}{\sum_{i=1}^{n_e} |I_i^j|} = \frac{\sum_{i=1}^{n_e} \tilde{m}_i^j}{\sum_{i=1}^{n_e} \frac{\tilde{m}_i^j}{\tau_i^j}} \geq \min_i(\tau_i^j) \quad (9.44)$$

This means that the whole aerosol timescale is controlled by the fastest species in the given aerosol. The time scale for the gas phase can be derived from that of aerosols as follows :

$$\tau_i^g = \frac{c_i^g}{\left| \sum_{j=1}^{n_s} I_i^j N^j \right|} \geq \frac{c_i^g}{\sum_{j=1}^{n_s} |I_i^j| N^j} = \frac{c_i^g}{\sum_{j=1}^{n_s} \frac{\tilde{m}_i^j}{\tau_i^j} N^j} \geq \frac{c_i^g}{K_i - c_i^g} \min_j(\tau_i^j) \quad (9.45)$$

This illustrates how the gas-phase timescale is controlled by the fastest aerosol bin for the given species. As already mentioned in [136], gas equilibrium is governed by the fastest aerosol bin. The gas-phase timescale can be even faster than the fastest aerosol bin, depending on the ratio $c_i^g/(K_i - c_i^g)$ between X_i mass concentration in gas and aerosols.

The aerosol timescales τ_i^j are then the key parameters and we now investigate their behavior according to the aerosol size. On the one hand $\tilde{m}_i^j$ can be roughly said to be proportional to the aerosol volume :

$$\tilde{m}_i^j \sim (d_p^j)^3 \quad (9.46)$$

by assuming a constant aerosol density.

On the other hand, the c/e transfer rate I_i^j is proportional to the aerosol diameter in continuous regime and to its square in free molecular regime :

$$K_{n_i} \gg 1 \Rightarrow I_i^j \sim (d_p^j)^2, \quad K_{n_i} \ll 1 \Rightarrow I_i^j \sim d_p^j \quad (9.47)$$

with K_n the Knudsen number. From (9.46) and (9.47) we get :

$$K_{n_i} \gg 1 \Rightarrow \tau_i^j \sim d_p^j, \quad K_{n_i} \ll 1 \Rightarrow \tau_i^j \sim (d_p^j)^2 \quad (9.48)$$

This indicates that the aerosol timescales may range over many orders of magnitude such as the aerosol diameters. This behavior is illustrated in figure 9.1 through the evolution of τ_i^j , the timescale for inorganics species under initial conditions defined in section 9.4.1.

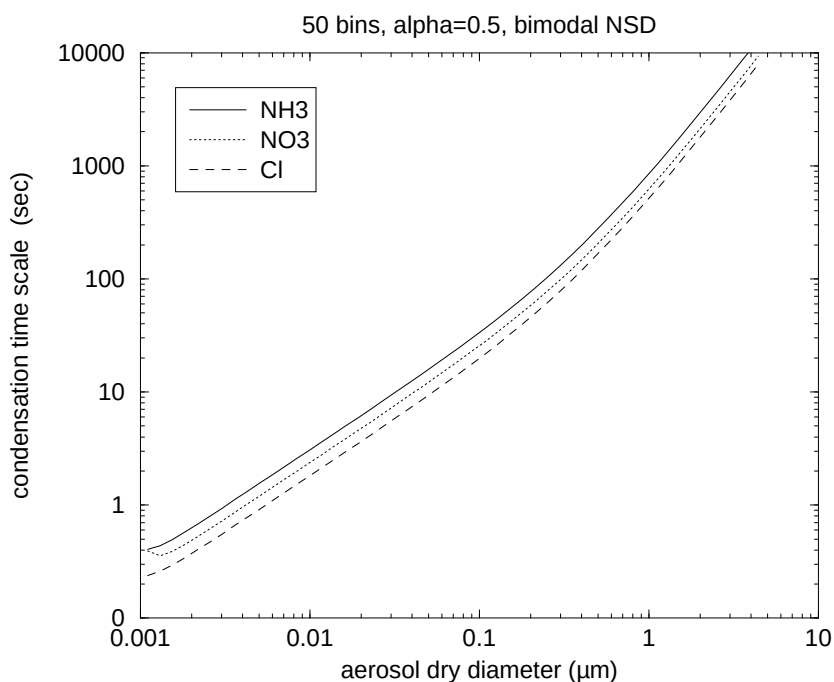


FIG. 9.1: Evolution of the aerosol timescales with respect to size.

One can note the change of behavior between the free molecular and continuous regimes as the slope of each species's curve slightly increase with diameter.

9.3 Slow/fast reduction of the GDE

9.3.1 Reduction methods

9.3.1.1 Slow/fast systems

Slow/fast systems are characterized by the *possible partitioning* of the degrees of freedom into a set of *slow species* and a set of *fast species*, x and

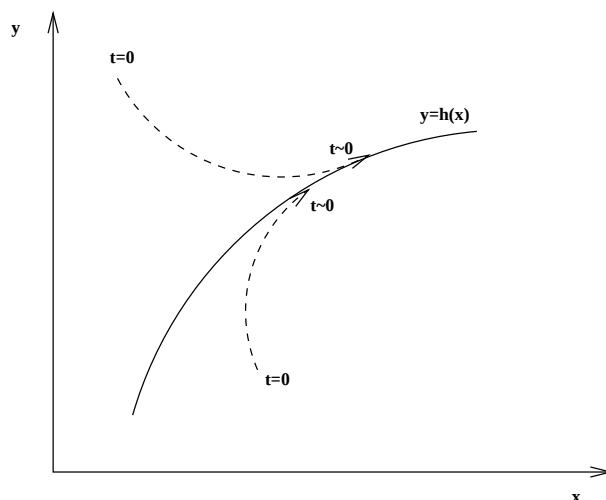


FIG. 9.2: Convergence to the reduced model for two initial conditions.

y respectively. The evolution model is therefore under the form :

$$\frac{dx}{dt} = f(x, y) , \quad \epsilon \frac{dy}{dt} = g(x, y) , \quad x(0) = x_0 , \quad y(0) = y_0 \quad (9.49)$$

where ϵ is a small positive parameter which describes the ratio of fast timescales to slow timescales. ϵ is of course not given in practice (unless an appropriate scaling of the initial model is performed) but the key assumption is that *we should be able* to write the model under this form (appropriate for understanding what happens). f and g describe the dynamics for x and y respectively.

The key result is that the initial model given by Equation (9.49) may be approached up to the first-order in ϵ by a so-called *reduced model*, after a fast transient phase whose length is of magnitude ϵ (figure 9.2) :

$$\frac{dx}{dt} = f(x, y) , \quad g(x, y) = 0 , \quad x(0) = x_0 \quad (9.50)$$

The evolution of the fast variables is then given by an equilibrium with the slow variables : this is of course an extension of the so-called Quasi-Steady State Assumption of chemical kinetics. The key point is that this does not depend on the initial conditions.

The equilibrium is supposed to give a solution $y = h(x)$, which gives some constraints for the initial partitioning into slow and fast components. The reduced model (9.50) is no stiff and can be easily integrated with explicit methods under the condition that the constraint $g(x, y) = 0$ may be solved.

9.3.1.2 Some numerical criteria

In practice, the models are not under the nice form (9.49). As said before, scaling the initial variables is supposed to lead to such a form. This is of course not useable as such and some numerical criteria can be used in order to perform the partition of the initial variables. We now suppose that the model is under the general form :

$$\frac{d\vec{z}}{dt} = F(\vec{z}) , \quad \vec{z}(0) = \vec{z}_0 , \quad \vec{z} \in \mathbf{R}^n \quad (9.51)$$

and we want to write the associated model (9.49) by partitioning $\vec{z}$.

1. A first method is based on the study of the eigenvalues of the Jacobian matrix $J = \partial F / \partial z$. The stiffness of the model (the slow/fast behaviour) is deeply associated with a wide range of the eigenvalues (whose absolute values have the inverse values of the characteristic timescales). Let $\lambda_n \leq \lambda_{n-1} \dots \lambda_1 \leq 0$ be the negative eigenvalues of the model. There is a gap such that :

$$\lambda_{n-p+1} \ll \lambda_{n-p} \quad (9.52)$$

which defines $n - p$ slow modes and p fast modes. If we write $\vec{u}_i$ the eigenvector associated with λ_i , we may define the subspace of fast variables (resp. slow variables) V_f (resp. V_s) through :

$$V_f = \text{vect}(\vec{u}_{n-p+1} \dots \vec{u}_n) , \quad V_s = \text{vect}(\vec{u}_1 \dots \vec{u}_{n-p}) \quad (9.53)$$

A good criterion for assessing whether a variable z_j is a slow or a fast degree of freedom is therefore to project it onto V_f and V_s by computing the norms of its fast (resp. slow) projection p_f (resp. p_s) through :

$$(p_f)_j = \sum_{i=n-p+1}^{i=n} ((\vec{u}_i)_j)^2 , \quad (p_s)_j = \sum_{i=1}^{i=n-p} ((\vec{u}_i)_j)^2 , \quad (9.54)$$

where we have assumed that the vectors $\vec{u}$ are orthonormal vectors and $(\vec{u})_j$ is the j -th component of $\vec{u}$.

If $(p_f)_j \gg (p_s)_j$, z_j may be considered as a fast variable.

The advantage of this method is its generality and the complete description of the dynamical behaviour of the model through the eigenvalues and the eigenvectors of the linearized model. The drawback is the CPU time needed for computing the eigenvalues.

2. A second method is based on the so-called QSSA ratio associated to z_j . We assume that the time evolution of z_j may be written under the form :

$$\frac{dz_j}{dt} = P_j - C_j \quad (9.55)$$

with $P_j > 0$ and $C_j > 0$ the so-called production and loss terms, respectively. The QSSA ratio is then defined by :

$$(I_{QSSA})_j = \frac{|P_j - C_j|}{P_j + C_j} \quad (9.56)$$

If $(I_{QSSA})_j \ll \epsilon_u$, with ϵ_u a small value provided by the model user, z_j is supposed to be a fast variable. Notice that this criterion is very easy to be implemented. In practice, ϵ_u is set to values ranging from 1% to 10%. This criterion is a way for scaling the system and checking the validity of the algebraic constraint of the reduced model $g(x, y) = 0$.

9.3.2 Application to the GDE

For the purpose of the application to the GDE, we rewrite the system (9.39). We define the vector $\vec{z}$ of length $n_z = n_e \times n_s$ as :

$$l = 1, \dots, n_z, \quad z_l = Q_i^k, \quad l = (i-1)n_s + k, \quad 1 \leq k \leq n_s, \quad 1 \leq i \leq n_e \quad (9.57)$$

where $(i-1)$ and k are the euclidean division result of l by n_s .

The evolution of $\vec{z}$ is then given by :

$$\frac{d\vec{z}}{dt} = F(\vec{z}, t), \quad F_l = N^k a_i^k(t) \underbrace{\left(K_i - \sum_{j=1}^{n_s} Q_i^j(t) - \eta_i^k \overbrace{c_i^{eq}(Q_1^k, \dots, Q_{n_e}^k)}^{c_i^g} \right)}_{I_i^k} \quad (9.58)$$

In the following section we will refer to any z_l as species, although z_l and z_{l+1} may refer to the same chemical species but in different bins.

As underlined before, we have to derive some numerical criteria in order to distinguish between slow/fast species.

1. The first method requires the Jacobian matrix J of the system (9.58), which is defined by :

$$(l_1, l_2) \in \{1, \dots, n_z\}^2, \quad J_{l_1 l_2} = \frac{\partial F_{l_1}}{\partial z_{l_2}} \quad (9.59)$$

If $l_1 = (i_1 - 1)n_s + k_1$ and $l_2 = (i_2 - 1)n_s + k_2$, we have :

$$J_{l_1 l_2} = N^{k_1} \frac{\partial I_{i_1}^{k_1}}{\partial Q_{i_2}^{k_2}} \quad (9.60)$$

After some tedious manipulations, we obtain :

$$\begin{aligned} J_{l_1 l_2} &= N^{k_1} \left[\frac{\partial a_{i_1}^{k_1}}{\partial Q_{i_2}^{k_2}} (c_{i_1}^g - \eta_{i_1}^{k_1} (c_{i_1}^{eq})^{k_1}) + a_{i_1}^{k_1} \left(\frac{\partial c_{i_1}^g}{\partial Q_{i_2}^{k_2}} - \frac{\partial (\eta_{i_1}^{k_1} (c_{i_1}^{eq})^{k_1})}{\partial Q_{i_2}^{k_2}} \right) \right] \\ &= \underbrace{N^{k_1} a_{i_1}^{k_1} \frac{\partial c_{i_1}^g}{\partial Q_{i_2}^{k_2}}}_{\text{linear}} + \underbrace{N^{k_1} \left(\frac{\partial I_{i_1}^{k_1}}{\partial Q_{i_2}^{k_2}} \right)_{c_{i_1}^g = \text{cste}}}_{\text{nonlinear}} \end{aligned} \quad (9.61)$$

where the bulk gas-phase concentration $c_{i_1}^g$ is kept constant along the derivation in the nonlinear part.

The mass conservation equation (9.25) provides an easy derivation of the linear part :

$$\frac{\partial c_{i_1}^g}{\partial Q_{i_2}^{k_2}} = \begin{cases} 0, & i_1 \neq i_2 \\ -1, & i_1 = i_2 \end{cases} \quad (9.62)$$

The nonlinear part needs to differentiate thermodynamic equilibrium, which is not possible with current models due to thresholds and discontinuities of thermodynamics. Therefore this (highly) nonlinear part is approximated by finite difference :

$$\frac{\partial I_{i_1}^{k_1}}{\partial Q_{i_2}^{k_2}} \simeq \frac{I_{i_1}^{k_1}(\dots, Q_{i_2}^{k_2}(1 + \varepsilon_{\text{jac}}), \dots) - I_{i_1}^{k_1}(\dots, Q_{i_2}^{k_2}, \dots)}{Q_{i_2}^{k_2} \varepsilon_{\text{jac}}} \quad (9.63)$$

where ε_{jac} is a small constant, around 10^{-8} .

Let us note λ_l , $l = 1, \dots, n_z$ the jacobian eigenvalues. Then the Jacobian matrix meets :

$$P^{-1} J(f) P = \text{diag}(\lambda_k), \quad P = (\vec{v}_1, \dots, \vec{v}_{n_z}) \quad (9.64)$$

where P is the matrix whose columns are eigenvectors of the Jacobian matrix. Let $(\vec{e}_1, \dots, \vec{e}_{n_z})$ be the canonic basis of $\mathbf{R}^{n_z}$. The inverse matrix P^{-1} represents the canonic basis decomposition over the basis of eigenvectors :

$$l = 1, \dots, n_z, \quad \vec{e}_l = \sum_{k=1}^{n_z} (P^{-1})_{kl} \vec{v}_k \quad (9.65)$$

In order to distinguish between slow/fast species, each vector $\vec{e}_l$ is split into vectors $(\vec{e}_l)_{hi}$ and $(\vec{e}_l)_{lo}$ defined by

$$(\vec{e}_l)_{hi} = \sum_{k/\lambda_k \geq \lambda_c} (P^{-1})_{kl} \vec{v}_k, \quad (\vec{e}_l)_{lo} = \sum_{k/\lambda_k < \lambda_c} (P^{-1})_{kl} \vec{v}_k \quad (9.66)$$

where λ_c is a cut-off value. This means that for each species z_l we separate the contribution of processes faster and lower than $1/\lambda_c$ seconds. So the higher the ratio $|(\vec{e}_l)_{hi}|/|(\vec{e}_l)_{lo}|$ is, the more species z_l will reach equilibrium within time $1/\lambda_c$.

2. The second method deals with QSSA ratio. According to the expression of I_i^k (9.58) the relevant QSSA ratio for each unknown z_l is :

$$(I_{QSSA})_l = \frac{c_i^g - \eta_i^k (c_i^{eq})^k}{c_i^g + \eta_i^k (c_i^{eq})^k}, \quad l = (i-1)n_s + k \quad (9.67)$$

After partitioning, the reduced system is under the form (9.50). The fast species y are now solved by the thermodynamic model $g(x, y) = 0$, which corresponds in practice to the so-called “forward mode” of thermodynamic models such as Isorropia ([19]).

Let us conclude this subsection with one remark. The main limitation of this approach comes from the fact that all species within one bin have to be either slow or fast species, due to the fact that the equilibrium model within one bin involves all species. This may be in practice not relevant due to different behaviour of species and bins.

9.3.3 Some numerical methods

As aerosol timescales mainly depend on their size, let us assume one cutting size below which all aerosol species are fast, slow otherwise. We label this bin by j_c . The thermodynamic model g then corresponds to :

$$1 \leq i \leq n_e, \quad 1 \leq k \leq j_c, \quad K_i - \sum_{j=1}^{n_s} Q_i^j - \eta_i^k c_i^{eq} (Q_1^k, \dots, Q_{n_e}^k) = 0 \quad (9.68)$$

The usual thermodynamics models (Scape2 [17], Isorropia [19]) only take into account one aerosol size. Some appropriate numerical methods have therefore to be developed for solving the reduced model over many bins. We present here the so-called bulk approach ([127]) in which all sizes are merged and redistributed after equilibrium, and the general size-resolved approaches (for instance [18] with specific iterative algorithms).

9.3.3.1 Bulk equilibrium

The bulk equilibrium approach developed in [127] proceeds in merging all the bins supposed to be at equilibrium. Let B_i be the mass of X_i species in fast aerosols and $\tilde{K}_i$ be the available mass for gas-phase and fast aerosols :

$$1 \leq i \leq n_e, \quad B_i = \sum_{j=1}^{j_c} Q_i^j, \quad \tilde{K}_i = K_i - \sum_{j=j_c+1}^{n_s} Q_i^j \quad (9.69)$$

Then we can rewrite system (9.68) in the form :

$$1 \leq i \leq n_e, \quad 1 \leq k \leq j_c, \quad \tilde{K}_i = B_i + \eta_i^k c_i^{eq}(Q_1^k, \dots, Q_{n_e}^k) \quad (9.70)$$

The bulk equilibrium approach consists in replacing this system by :

$$1 \leq i \leq n_e, \quad \tilde{K}_i = B_i + c_i^{eq}(B_1, \dots, B_{n_e}) \quad (9.71)$$

in which all sizes have been merged into one (bulk) size and the Kelvin effect is neglected. Then (9.71) can be directly solved by a thermodynamics model.

We thus get equilibrium concentrations (B_i^{eq}) that have to be redistributed over fast aerosol bins ($1 \leq j \leq j_c$). A possible algorithm is :

$$1 \leq i \leq n_e, \quad 1 \leq k \leq j_c, \quad (Q_i^k)^{eq} = Q_i^k + f_i^k (B_i^{eq} - B_i), \quad f_i^k = \frac{a_i^k N^k}{\sum_{j=1}^{j_c} a_i^j N^j} \quad (9.72)$$

Let us briefly investigate the underlying assumptions needed for this approach. First, it is necessary to assume **(H1)** that the mass fractions are uniform over the fast bins :

$$1 \leq i \leq n_e, \quad 1 \leq k \leq j_c, \quad \frac{Q_i^k}{\sum_{i'=1}^{n_e} Q_{i'}^k} = y_i \quad (9.73)$$

The mass fraction has also to be equal to :

$$1 \leq i \leq n_e, \quad \frac{B_i}{\sum_{i'=1}^{n_e} B_{i'}} = y_i \quad (9.74)$$

and the following equality is valid :

$$1 \leq i \leq n_e, \quad 1 \leq k \leq j_c, \quad c_i^{eq}(Q_1^k, \dots, Q_{n_e}^k) = c_i^{eq}(B_1, \dots, B_{n_e}) \triangleq (c_i^{eq})^k \quad (9.75)$$

We assume **(H2)** that the Kelvin effect may be neglected. According to assumptions **(H1)** and **(H2)**, the equations (9.70) and (9.71) become equivalent.

In order to justify the redistribution algorithm (9.72), let us recall (9.39) for fast species and apply the former assumptions :

$$1 \leq i \leq n_e, \quad 1 \leq k \leq j_c, \quad \frac{dQ_i^k}{dt}(t) = N^k a_i^k(t) \left(c_i^g - c_i^{eq} \right) \quad (9.76)$$

which provides for concentrations B_i :

$$1 \leq i \leq n_e, \quad \frac{dB_i}{dt}(t) = \left(\sum_{j=1}^{j_c} N^j a_i^j(t) \right) \left(c_i^g - c_i^{eq} \right) \quad (9.77)$$

At this stage we assume (**H3**) that the variation within one time step $[t_a, t_b]$ for the c/e coefficients $a_i^j(t)$ may be neglected. The integration of (9.76-9.77) over $[t_a, t_b]$ gives then :

$$1 \leq j \leq j_c, \quad \frac{da_i^j}{dt} \simeq 0 \Rightarrow \Delta Q_i^k \simeq a_i^k N^k \Delta c_i, \quad \Delta B_i \simeq \left(\sum_{j=1}^{j_c} a_i^j N^j \right) \Delta c_i \quad (9.78)$$

with

$$\Delta c_i = \int_{t_a}^{t_b} \left(c_i^g(t') - c_i^{eq}(B_1(t'), \dots, B_{n_e}(t')) \right) dt' \quad (9.79)$$

$$\Delta Q_i^k \triangleq (Q_i^k)^{eq} - Q_i^k, \quad \Delta B_i \triangleq (B_i)^{eq} - B_i \quad (9.80)$$

We finally obtain the redistribution algorithm (9.72) :

$$1 \leq i \leq n_e, \quad 1 \leq k \leq j_c, \quad \Delta Q_i^k = \frac{a_i^k N^k}{\sum_{j=1}^{j_c} a_i^j N^j} \Delta B_i \quad (9.81)$$

The bulk equilibrium approach is then valid provided that the Kelvin effect, the time variation of c/e coefficients and the size variation of mass fraction may be neglected.

9.3.3.2 Size resolved equilibrium

We list in this section two classical methods :

1. A first approach is related to a fixed point algorithm.

The basic idea is to apply the thermodynamics solvers sequentially for each aerosol size ([18]). This loop over all aerosol sizes has to be performed until concentrations reach a stable value.

Let us give the example for one iteration. The equilibrium is solved from bin j_c to bin 1, i.e. from the slowest bin to the fastest bin

$$1 \leq i \leq n_e, \quad K_i^{j_c} = Q_i^{j_c} + c_i^g \quad (9.82)$$

We then get the equilibrium concentrations $(Q_i^{j_c})^{eq}$ et $(c_i^{eq})^{j_c}$. The gas concentrations are then used for the next equilibrium calculation

$$1 \leq i \leq n_e, \quad K_i^{j_c-1} = Q_i^{j_c-1} + (c_i^{eq})^{j_c} \quad (9.83)$$

from which we get the aerosol equilibrium concentrations $(Q_i^{j_c-1})^{eq}$ and the new gas equilibrium concentrations $(c_i^{eq})^{j_c}$. At k^{th} step we solve

$$1 \leq i \leq n_e, \quad K_i^k = Q_i^k + (c_i^{eq})^{k+1} \quad (9.84)$$

When label k reaches the first bin, we get the final gas equilibrium concentrations, $(c_i^{eq})^1$ to be used in next iteration.

This iterative process ensures mass conservation : when summing (9.84) we get :

$$1 \leq i \leq n_e, \quad \sum_{j=1}^{j_c} Q_i^j + c_i^g = \sum_{j=1}^{j_c} (Q_i^j)^{eq} + (c_i^{eq})^1 = \tilde{K}_i \quad (9.85)$$

2. A drawback of the former method is that a fixed point algorithm is known to fail for stiff algebraic systems, for the same reason that implicit methods are advocated rather than explicit methods for time integration.

Another way to perform size resolved equilibrium (9.68) is then to apply well known numerical techniques for nonlinear systems ([137]), such as Newton-Raphson methods. We use in practice a quasi-Newton method, the so-called BFGS minimization algorithm [138].

9.4 Numerical tests

9.4.1 Setup

We define in this part initial conditions for all our numerical tests.

The aerosol NSD is a log-normal distribution with two modes :

$$n(\ln(d_p)) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{i=1}^2 \frac{N_t^i}{\ln(\sigma_g^i)} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln(d_p) - \ln(d_g^i)}{\ln(\sigma_g^i)} \right)^2 \right] \quad (9.86)$$

where N_t^i , σ_g^i and d_g^i are respectively the aerosol number concentration, the standard deviation and the mean aerosol diameter for each mode i .

$$\begin{aligned} N_t^1 &= 38000 \text{ \#}.\text{cm}^{-3} & , & \quad N_t^2 = 5400 \text{ \#}.\text{cm}^{-3} \\ \sigma_g^1 &= 1.6 & , & \quad \sigma_g^2 = 1.8 \\ d_g^1 &= 0.013 \text{ }\mu\text{m} & , & \quad d_g^2 = 0.069 \text{ }\mu\text{m} \end{aligned} \quad (9.87)$$

The aerosol diameter ranges between $d_{\min} = 0.001 \text{ }\mu\text{m}$ and $d_{\max} = 5.0 \text{ }\mu\text{m}$, and divided in $n_s = 15$ bins. We start from one uniform aerosol composition over size spectrum with only inorganics species :

$$p_{N_a}^1 = 0.3 \text{ , } p_{SO_4}^1 = 0.0 \text{ , } p_{NH_3}^1 = 0.3 \text{ , } p_{NO_3}^1 = 0.2 \text{ , } p_{Cl}^1 = 0.2 \quad (9.88)$$

Initial gas concentrations are the following :

$$\begin{aligned} c_{SO_4} &= 2.0 \text{ }\mu\text{g}.\text{m}^{-3} \text{ , } c_{NH_3} = 2.0 \text{ }\mu\text{g}.\text{m}^{-3} \\ c_{NO_3} &= 2.0 \text{ }\mu\text{g}.\text{m}^{-3} \text{ , } c_{Cl} = 2.0 \text{ }\mu\text{g}.\text{m}^{-3} \end{aligned} \quad (9.89)$$

We do not treat organics species in this test. The simulation time is set to 1000 seconds, as an average 3D time step.

9.4.2 Tests

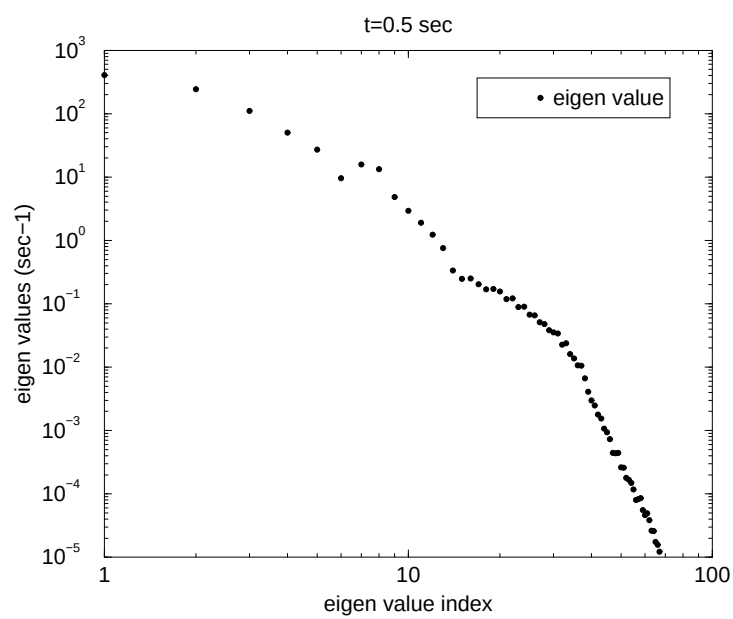
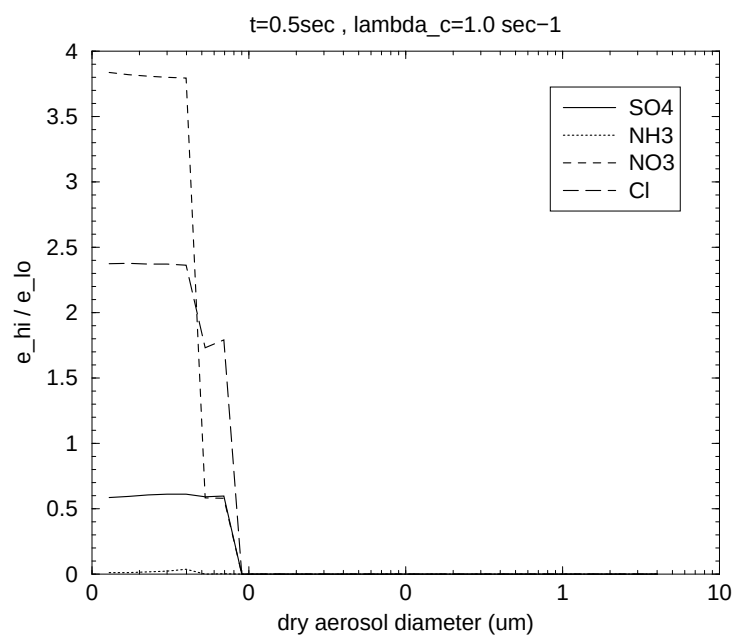
First we point out the dynamic behavior of the aerosol distribution described in part 9.4.1, then we compare various reducing methods and strategies, in which slow species are solved with an explicit time solver *ETR* (an explicit trapezoidal rule) and fast species are solved by numerical methods exposed in section 9.3.3.

9.4.2.1 Dynamic behavior

Figure 9.3 shows the eigenvalues distribution at time $t = 0.5 \text{ s}$. The fact that they range over many orders illustrates the stiffness.

Figures 9.4 and 9.5 show which species and sizes are concerned with high eigenvalues. In particular figure 9.4 shows that the left part of the aerosol size spectrum will reach equilibrium in a time less than $1/\lambda_c$ seconds, that is 1 second. It also points out one cutting size, noted d_c , about $0.009\mu\text{m}$, below which all aerosol sizes and species can be considered near equilibrium. Figure 9.5 gives the same behavior, but as we decrease λ_c , the aerosol size spectrum whose dynamic is faster than $1/\lambda_c$ is wider.

Figure 9.6 shows the QSSA values at same time $t = 0.5 \text{ s}$. It reveals the same behavior as the one given by eigen vector study, that is to note the

FIG. 9.3: Eigenvalues distribution at $t=0.5$ sec.FIG. 9.4: Eigenvectors distribution at $t=0.5$ sec with $\lambda_c = 1$.

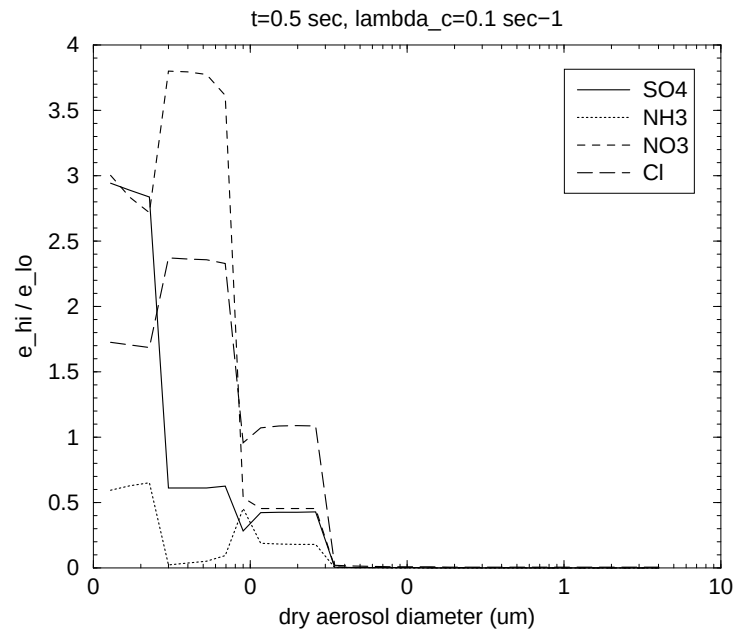


FIG. 9.5: Eigenvectors distribution at $t=0.5$ sec with $\lambda_c = 0.1$.

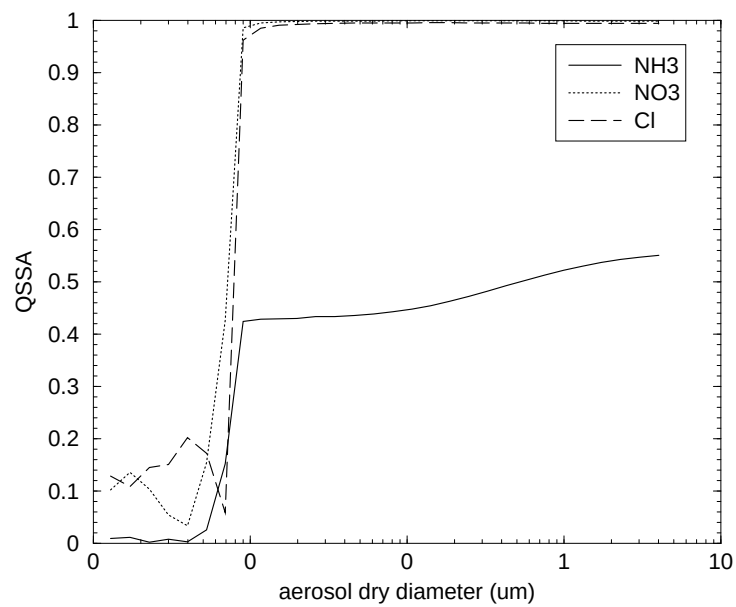


FIG. 9.6: QSSA ditribution at $t=0.5$ sec.

cutting size obtained by QSSA value is the same as that obtained by eigen vectors.

As aerosol dynamics is a relaxation process towards equilibrium between aerosol distribution and bulk gas, the cutting size d_c should increase with time, assuming that no other process is disturbing c/e. Figure 9.7 shows the cutting size evolution with time for various *TOLEQ* values. The QSSA criteria is used to determine d_c , where *TOLEQ* stands for the ε_u parameter described in 9.3.1.2.

Figure 9.8 show the bulk gas evolution. The fact that concentration do not move anymore at the end of simulation infers that the total system has reached an equilibrium state.

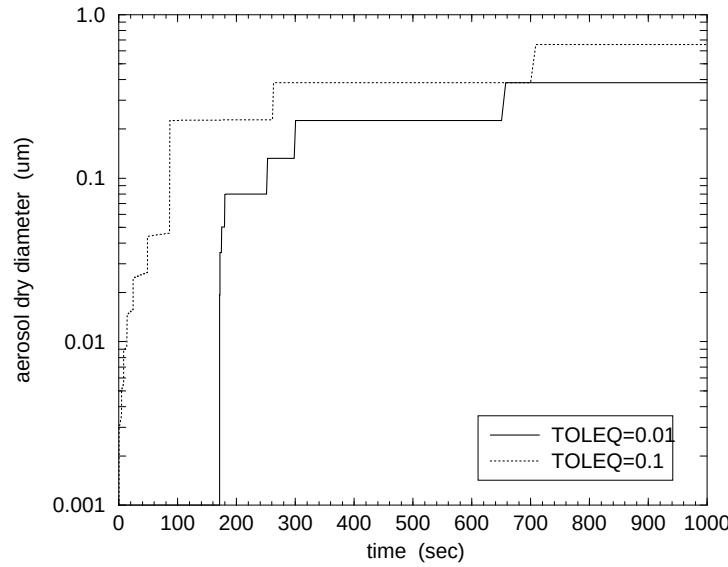


FIG. 9.7: Cutting size evolution.

9.4.2.2 Benchmark of reducing methods

Objective

The objective is to focus on a benchmark of reducing methods in order to evaluate the sensitivity with respect to the reduction assumptions and to the numerical algorithms. We have chosen to focus on one typical situation. We are aware that 3D simulations will encounter many other situations but the focus is not on this point.

Reference solution

In order to compare reducing methods we need one reference solution which is chosen as the one given by full dynamic resolution with *ETR* time solver, i.e. all species are considered as slow species.

Figures 9.9 and 9.10 illustrate this reference solution. One can note on figure 9.9 that large aerosols composition remains nearly equal to its initial values, but is highly changed for smaller sizes.

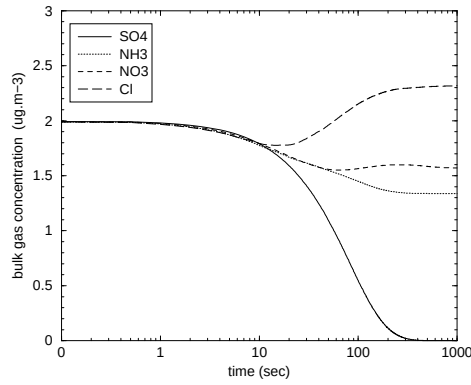


FIG. 9.8: Bulk gas concentration evolution.

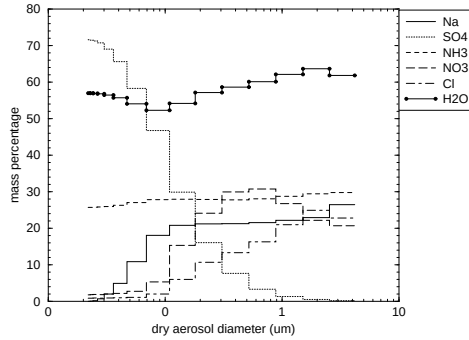


FIG. 9.9: Final mass percentage composition.

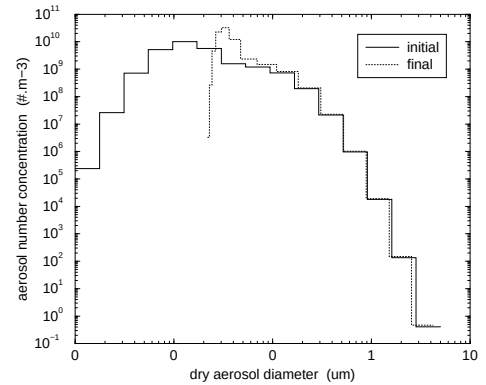


FIG. 9.10: Number concentration evolution.

Error computation

Absolute and relative errors between reference solution and reduced ones are

computed as follows :

$$\text{err}_a = \sqrt{\sum_{i,j=1}^{n_e, n_s} \left((q_i^j)^{\text{ref}} - (q_i^j)^{\text{red}} \right)^2} \quad (9.90)$$

$$\text{err}_r = \sqrt{\sum_{i,j=1}^{n_e, n_s} \left(\frac{(q_i^j)^{\text{ref}} - (q_i^j)^{\text{red}}}{\max(q_{\text{tol}}, (q_i^j)^{\text{ref}}, (q_i^j)^{\text{red}})} \right)^2}, \quad q_{\text{tol}} = 10^{-15} \mu\text{g}.m^{-3} \quad (9.91)$$

where $(q_i^j)^{\text{ref}}$ and $(q_i^j)^{\text{red}}$ are the continuous densities computed from integral quantities at the end of computation :

$$(q_i^j)^{\text{ref}} = \left(\frac{Q_i^j}{h^j} \right)^{\text{ref}}, \quad (q_i^j)^{\text{red}} = \left(\frac{Q_i^j}{h^j} \right)^{\text{red}} \quad (9.92)$$

Results

Figures 9.11 and 9.12 shows respectively absolute and relative error vs cpu time for following reducing methods and strategies :

- **ref** : reference solution,
- **bulk fixed** : bulk equilibrium method for various fixed cutting sizes,
- **bulk moving** : bulk equilibrium method with moving cutting size,
- **iterative fixed** : iterative method for various fixed cutting sizes,
- **iterative moving** : iterative method with moving cutting size,
- **bfgs moving** : bfgs method with moving cutting size.

“Fixed cutting sizes” means that we have arbitrarily set one cutting size at beginning of simulation : bins below that cutting size are considered as fast species, otherwise slow species, along the simulation. On the contrary “moving cutting size” means that the cutting size is set to $0.001\mu\text{m}$ at beginning of simulation, i.e. all species are slow ones, but we let it evolve according to the QSSA criteria described in section 9.3.1.2. The ε_u parameter for all “moving” tests is set to 0.01. The typical evolution of cutting size is illustrated in figure 9.7.

Let us at first note that, as the aim of reducing methods is to reduce the cpu burden, all the right hand part of the reference point on figures 9.11 and 9.12 is not worth as it increases cpu time.

Errors associated to reduced models may come either from the reducing method itself, that is to say the error produced by arbitrarily fixed cutting size, or from the equilibrium solver itself.

The **bulk fixed** curve shows that the bulk equilibrium method becomes less and less efficient as the fixed cutting size is increased.

As the “moving cutting size” strategy does not attempt to reduce bins far from equilibrium, errors in this strategy should be mainly due to the

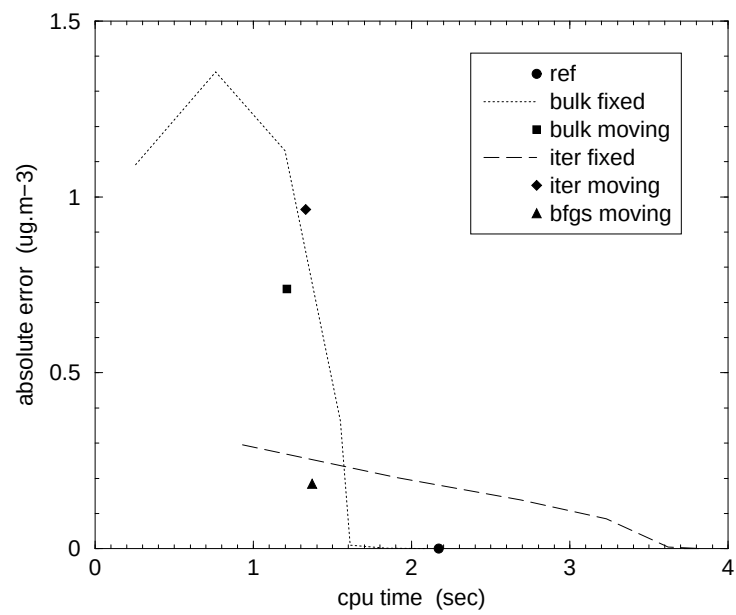


FIG. 9.11: absolute error vs cpu time.

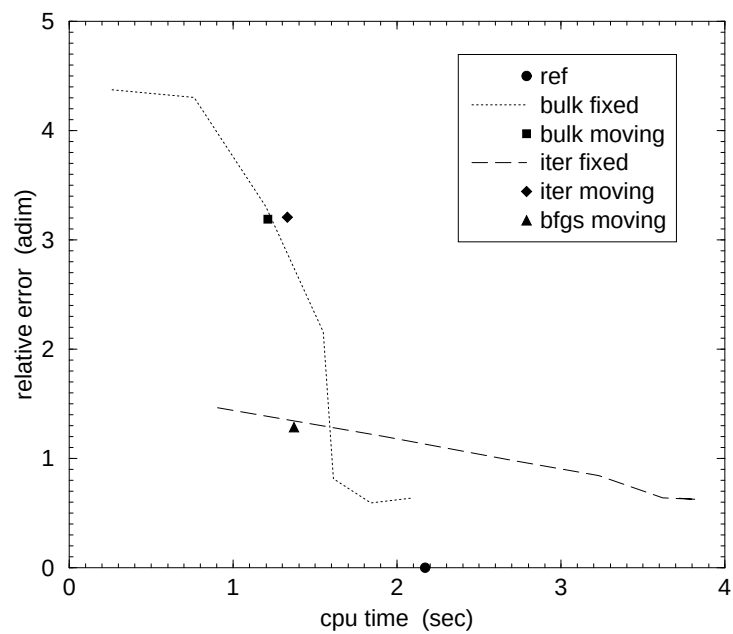


FIG. 9.12: relative error vs cpu time.

equilibrium solver itself. Then the **bulk moving** point improves the bulk equilibrium solver efficiency compared to large fixed cutting size, for which validity assumptions may not be true. The counterpart is of course a larger CPU time.

On the contrary of **bulk fixed** curve, the **iterative fixed** curve error increases smoothly as the fixed cutting size is increased. But the use of “moving cutting size” strategy with this solver does not improve results as expected and already noticed with bulk equilibrium solver. Then the comparison with the **iterative fixed** curve and **iterative moving** point indicates that this solver generates significant errors.

The **bfgs moving** point compared to **bulk moving** and **iterative moving** points indicates that BFGS is the most efficient solver. Nevertheless BFGS appears to be sensitive to the ε_u parameter value (tests not reported here). It fails to solve the equilibrium when this parameter is increased or when cutting size is fixed, which illustrates the difficulty to solve a reduced model that is not physically justified.

9.5 Conclusion

As pointed out in [126] the aerosol models stiffness lies in smallest aerosols, thus enabling to use hybrid methods in which the smaller aerosol size spectrum part is solved by a gas/aerosol equilibrium model.

We have investigated in this article the theoretical basis for reducing c/e models. We have also evaluated the sensitivity of the results with respect to the reduction hypothesis and to the numerical approaches used for solving the reduced models, which appears to be quite large.

Another conclusion is that adapting the cutting size according to easy-to-implement equilibrium criteria seems to be more efficient than using an arbitrarily fixed cutting size.

Acknowledgements

We thanks Professor Spyros Pandis, from Carnegie-Mellon-University for his help and for the access to his models (especially Isorropia).

Chapitre 10

Le modèle SIREAM

Résumé

Ce chapitre est consacré à la présentation du modèle résolu en taille d'aérosols SIREAM (SIze REsolved Aérosol Model) développé au cours de cette thèse. Dans un premier temps je décris les différentes hypothèses qui permettent de se ramener des équations complètes de la GDE établies en introduction (fin du chapitre 2) aux équations "lumpées" (chapitre 4) qui sont effectivement résolues. Je résume ensuite la stratégie de résolution numérique choisie au regard des tests numériques effectués en partie II.

Sommaire

10.1 Formulation du modèle	265
10.1.1 Introduction	265
10.1.2 Temps caractéristiques	266
10.1.3 Réduction du modèle par approximation de l'équi- libre thermodynamique interne	268
10.1.3.1 chimie interne	269
10.1.3.2 Contenu en eau liquide	272
10.1.3.3 Conclusion	273
10.1.4 Volume de l'aérosol	273
10.1.5 Limitation du flux d'ion hydronium	275
10.1.6 Concentrations d'équilibre des aérosols solides . . .	279
10.2 Stratégie numérique	282
10.2.1 Coagulation	282
10.2.2 Condensation/évaporation-nucléation	283
10.2.3 Redistribution sur la grille fixe	285
10.2.3.1 Interpolation des densités continues . . .	286

10.2.3.2	Projection des quantités intégrées	287
10.3	Conclusion	288

10.1 Formulation du modèle

Dans ce chapitre on cherche à écrire rigoureusement le passage depuis l'ensemble d'équations exactes (2.25 2.26 2.27 2.28) au système d'équations lumpées (4.1 4.2 4.3 4.5), qui est habituellement rencontré dans la littérature.

Les développements qui suivent permettent de mettre en évidence les hypothèses et transformations souvent implicitement admises.

Après avoir rappelé en introduction le système d'équation que l'on va traiter, nous abordons les hypothèses d'équilibres thermodynamiques de la chimie interne et du contenu en eau liquide, puis le calcul du volume de l'aérosol, et enfin la limitation des flux inorganiques.

10.1.1 Introduction

Les équations dont on part sont les suivantes :

- Distribution numérique d'aérosols :

$$\frac{\partial n}{\partial t}(m, t) + \frac{\partial(I_0 n)}{\partial m} = 0 \quad (10.1)$$

- Distribution massique pour chaque composant X_i , $i = 1, \dots, n_c$:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t}(m, t) + \frac{\partial(I_0 q_i)}{\partial m} = (I_i + \chi_i)(m_1, \dots, m_{n_c}, t)n(m, t) \quad (10.2)$$

- Concentration gazeuse en composant semi-volatile X_i :

$$\frac{\partial c_i^g}{\partial t} = -m_i(m_0, t)J_0(t) - \int_{m_0}^{\infty} (I_i n)(m, t) dm \quad (10.3)$$

- Conditions aux limites en m_0 :

$$(I_0 n)(m_0, t) = J_0(t), \quad (I_0 q_i)(m_0, t) = m_i(m_0, t)J_0(t) \quad (10.4)$$

dans lesquelles on a volontairement omis la coagulation, car celle-ci n'intervient pas dans la suite.

Les $n_c = 33$ espèces physico-chimiques sont constituées

- de composants inorganiques ([19]) dissous : H_2O , NH_3 , HCl , HNO_3 , H_2SO_4 ; ionisés (en phase aqueuse) : NH_4^+ , Na^+ , H^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , HSO_4^- , OH^- ; solides : $(NH_4)_2SO_4$, NH_4HSO_4 , $(NH_4)_3H(SO_4)_2$, NH_4NO_3 , NH_4Cl , $NaCl$, $NaNO_3$, $NaHSO_4$, Na_2SO_4 ,
- de huit classes d'organiques secondaires ([31]) : $ARO1$, $ARO2$, $ALK1$, $OLE1$, $API1$, $API2$, $LIM1$, $LIM2$, et d'une classe d'organiques primaires (POA),
- d'espèces inertes : carbone élémentaire (EC), "poussière" majoritairement sous forme de silice (MD pour "mineral dust").

10.1.2 Temps caractéristiques

Les lumpings que nous allons introduire reposent sur la dispersion des temps caractéristiques associés à chaque processus, définis dans le tableau 10.1 :

temps caractéristique de	notation	estimation
production chimique de X_i dans les aérosols de masse m à l'instant t	$\tau_i^X(t)$	$m_i/ \chi_i $
condensation/évaporation de X_i dans les aérosols de masse m à l'instant t	$\tau_i(m, t)$	$m_i/ I_i $
grossissement des aérosols de masse m à l'instant t	$\tau_0(m, t)$	$m/ I_0 $
concentration gazeuse en X_i à l'instant t	$\tau_i^g(t)$	$c_i^g / \left \frac{dc_i^g}{dt} \right $

TAB. 10.1: Temps caractéristiques

La chimie interne des aérosols, représentée par l'ensemble des opérateurs χ_i , $i = 1, \dots, n_c$, se compose principalement des réactions réversibles de dissolution, d'ionisation et de précipitations des composants inorganiques. Ces réactions sont très rapides de sorte que τ_i^X varie de 10^{-7} à 10^{-3} secondes ([1]).

La figure 10.1 illustre l'estimation des temps caractéristiques τ_i pour différentes espèces X_i suivant le diamètre de l'aérosol. Les aérosols évoluent donc par condensation/évaporation d'autant plus rapidement qu'ils sont petits.

Le temps caractéristique de grossissement des aérosols peut se décomposer de la façon suivante :

$$\tau_0 = \frac{m}{|I_0|} = \frac{\sum_{i=1}^{n_c} m_i}{\left| \sum_{i=1}^{n_c} I_i \right|} \geq \frac{\sum_{i=1}^{n_c} m_i}{\sum_{i=1}^{n_c} |I_i|} = \frac{\sum_{i=1}^{n_c} m_i}{\sum_{i=1}^{n_c} m_i / \tau_i} \geq \min_{j=1, \dots, n_c} (\tau_j) \quad (10.5)$$

Le temps caractéristique de grossissement des aérosols est donc au moins supérieur au plus faible des temps caractéristiques des composants X_i .

De même, le temps caractéristique du gaz X_i peut être décomposé de la

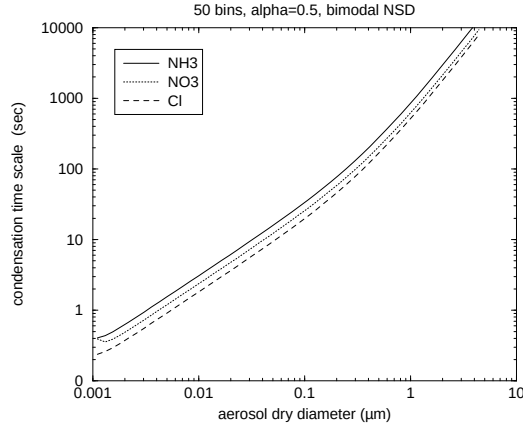


FIG. 10.1: Temps caractéristiques de condensation/évaporation

façon suivante :

$$\begin{aligned}
 \tau_i^g(t) &= \frac{c_i^g}{\left| \frac{dc_i^g}{dt} \right|} \simeq \frac{c_i^g}{\left| \int_{m_0}^{\infty} (I_i n)(m, t) dm \right|} \geq \frac{c_i^g}{\int_{m_0}^{\infty} (|I_i| n)(m, t) dm} \\
 &= \frac{c_i^g}{\int_{m_0}^{\infty} \left(\frac{q_i}{\tau_i} \right)(m, t) dm} \geq \frac{c_i^g}{Q_i} \min_{m \geq m_0} \tau_i(m, t), \quad Q_i(t) \triangleq \int_{m_0}^{\infty} q_i(m, t) dm
 \end{aligned}
 \tag{10.6}$$

où Q_i est la concentration totale en X_i dans la distribution d'aérosols. Cette dernière inégalité montre que le temps caractéristique de l'espèce semi-volatile X_i est contrôlé par le rapport de masse en X_i entre le gaz et la population d'aérosols et par le plus petit des temps caractéristiques τ_i de la distribution d'aérosols. Autrement dit l'équilibre entre phases gaz et aérosols est principalement déterminé par les plus petites tailles d'aérosols ([136]).

Parmi les espèces semi-volatiles X_i , la vapeur d'eau est à mettre à part en raison de sa relative abondance dans l'atmosphère. C'est aussi la raison pour laquelle l'eau se met à l'équilibre entre le gaz et la distribution d'aérosols beaucoup plus rapidement que les autres composants. Le temps caractéristique $\tau_{H_2O}^g$ de l'eau est de l'ordre de 10^{-7} secondes ([133]).

Cette brève étude permet de représenter schématiquement les différents temps caractéristiques sur une échelle en figure 10.2. On ne représente τ_i que pour les espèces semi-volatiles autres que l'eau, et τ_0 ne tient compte que de celles-ci.

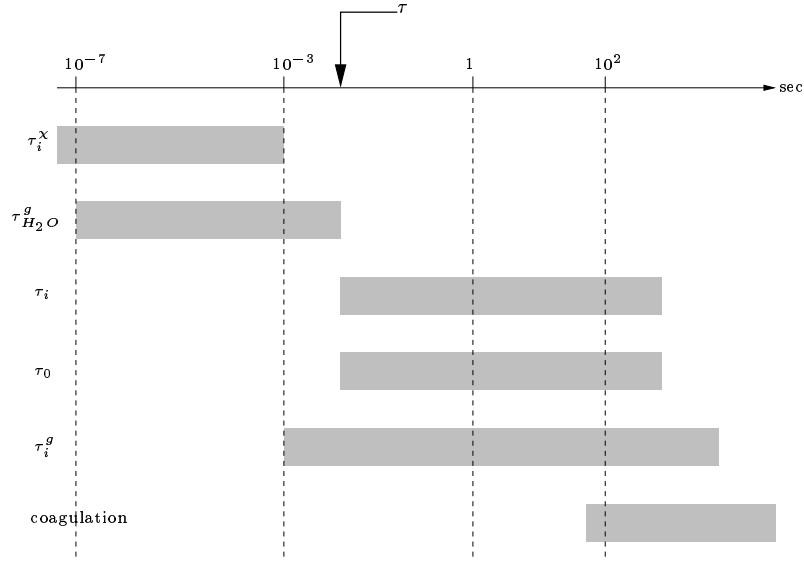


FIG. 10.2: Echelle de temps des différents processus

Le “curseur” τ sur ce schéma définit en quelque sorte la résolution temporelle avec laquelle on souhaite résoudre les équations de la GDE, c’est-à-dire que l’on ne souhaite pas calculer les densités d’aérosols avec une discrétisation temporelle inférieure à τ .

Or la résolution complète des équations de la GDE (10.2) nécessiterait un pas de temps de l’ordre du plus petit temps caractéristique, ce qui est bien sûr en pratique non réalisable.

Nous allons donc voir dans la partie suivante comment se ramener à un système d’équations dans lequel tous les processus qui se trouvent à gauche du “curseur” ne sont plus résolus mais mis à l’équilibre, c’est-à-dire que leur état à un instant t est approché par leur état équilibre au même instant.

10.1.3 Réduction du modèle par approximation de l’équilibre thermodynamique interne

L’objet de cette partie est de construire le modèle réduit associé au modèle initial.

Réécrivons tout d’abord l’équation (10.2) par rapport au temps $\tilde{t}$, adimensionné par τ :

$$\tilde{t} = \frac{t}{\tau} \Rightarrow \frac{\partial q_i}{\partial \tilde{t}}(m, \tilde{t}) + \tau \frac{\partial(I_0 q_i)}{\partial m} = \tau(I_i + \chi_i)n(m, \tilde{t}) \quad (10.7)$$

Par ailleurs introduisons le temps caractéristique de chaque processus de la façon suivante :

$$I_0 = \frac{\tilde{I}_0}{\tau_0^{\min}}, \quad \tau_0^{\min} = \min_{m \geq m_0} \tau_0(m), \quad I_i = \frac{\tilde{I}_i}{\tau_i^{\min}}, \quad \tau_i^{\min} = \min_{m \geq m_0} \tau_i(m), \quad \chi_i = \frac{\tilde{\chi}_i}{\tau_i^{\chi}} \quad (10.8)$$

si bien que l'équation (10.7) devient

$$\frac{\partial q_i}{\partial \tilde{t}}(m, \tilde{t}) + \frac{\tau}{\tau_0^{\min}} \frac{\partial(\tilde{I}_0 q_i)}{\partial m} = \left(\frac{\tau}{\tau_i^{\min}} \tilde{I}_i + \frac{\tau}{\tau_i^{\chi}} \tilde{\chi}_i \right) n(m, \tilde{t}) \quad (10.9)$$

Cette équation forme la base des lumpings que nous allons successivement aborder.

Notons que comme la vitesse de grossissement I_0 tient compte du transfert de masse en eau, le temps caractéristique $\tau_0^{\min}$ est en fait de l'ordre de $\tau_{H_2O}^{\min}$, soit du même ordre de grandeur que $\tau_{H_2O}^g$.

La résolution temporelle avec laquelle on souhaite résoudre le système d'équations (10.2) correspond au temps caractéristique minimum de la vitesse de grossissement hormis l'eau (figure 10.2).

C'est-à-dire que l'on prend τ égal à $\tau_d^{\min}$, défini par :

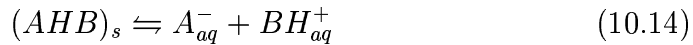
$$\tau_d^{\min} = \min_{m \geq m_0} \tau_d(m), \quad \tau_d(m) = \frac{m_d}{I_d}, \quad m_d = m - m_{H_2O}, \quad I_d = I_0 - I_{H_2O} \quad (10.10)$$

Afin de mettre en évidence les hypothèses propres à chaque lumping, nous allons effectuer successivement le lumping de la chimie interne des aérosols et celui de son contenu en eau liquide. Pour ce faire on suppose

$$\tau_i^{\chi} < \tau_{H_2O}^g \quad (10.11)$$

10.1.3.1 chimie interne

Afin de clarifier la démarche, nous allons effectuer le lumping de la chimie interne sur un exemple simplifié comprenant les réactions chimiques suivantes :



où les n_c espèces physico-chimiques X_i que l'on considère sont les espèces dissoutes AH et B , les espèces ionisées en milieu aqueux A^- , H^+ , BH^+ , et OH^- , l'espèce solide $(AHB)_s$, et H_2O .

En pratique seules les espèces dissoutes, AH et B , et l'eau sont susceptibles d'échanger avec la phase gaz, c'est-à-dire que le transfert de masse I_i est nul pour les espèces X_i solides ou ionisées.

Le lumping de la chimie interne consiste à réécrire les équations (10.9) en prenant τ égal au temps caractéristique directement supérieur à celui de la chimie :

$$\tau = \tau_{H_2O}^g \implies \frac{\partial q_i}{\partial \tilde{t}}(m, \tilde{t}) + \frac{\partial(\tilde{I}_0 q_i)}{\partial m} = \left(\varepsilon_1 \tilde{I}_i + \frac{1}{\varepsilon_2} \tilde{\chi}_i \right) n(m, \tilde{t}) \quad (10.19)$$

avec

$$\varepsilon_1 = \frac{\tau_{H_2O}^g}{\tau_i^{\min}}, \quad \varepsilon_2 = \frac{\tau_i^{\chi}}{\tau_{H_2O}^g} \quad (10.20)$$

Le premier rapport ε_1 est de l'ordre de l'unité pour $X_i = H_2O$, très inférieur sinon. Le second rapport est supérieur à l'unité d'après l'hypothèse (10.11).

En multipliant l'équation (10.19) par ε_2 on obtient :

$$\varepsilon_2 \frac{\partial q_i}{\partial \tilde{t}}(m, \tilde{t}) + \varepsilon_2 \frac{\partial(\tilde{I}_0 q_i)}{\partial m} = [\varepsilon_1 \varepsilon_2 \tilde{I}_i + \tilde{\chi}_i] n(m, \tilde{t}) \quad (10.21)$$

Une première approximation de cette équation donne simplement :

$$\varepsilon_2 \sim 0 \implies \tilde{\chi}_i(\tilde{t}) \simeq 0 \quad (10.22)$$

Les concentrations des n_c espèces physico-chimiques précédentes sont donc données à tout instant par la résolution de l'équilibre thermodynamique des réactions (10.12).

Néanmoins, l'équilibre entre phase gaz et aérosols n'est pas nécessairement atteint à l'échelle de temps que l'on considère, il est donc nécessaire de réécrire des équations de la GDE sous une forme où la chimie n'apparaît plus.

Pour ce faire on définit n_e espèces lumpées a , b et w qui regroupent respectivement la masse en élément AH , B et H_2O contenu dans les aérosols, c'est-à-dire que leur densités sont définies par :

$$q_a = q_{AH} + \frac{M_{AH}}{M_{A^-}} q_{A^-} + \frac{M_{AH}}{M_{AHB}} q_{AHB} \quad (10.23)$$

$$q_b = q_B + \frac{M_B}{M_{BH^+}} q_{BH^+} + \frac{M_B}{M_{AHB}} q_{AHB} \quad (10.24)$$

$$q_w = q_{H_2O} + \frac{M_{H_2O}}{M_{OH^-}} q_{OH^-} \quad (10.25)$$

Etant donné que seules les espèces dissoutes échangent avec la phase gaz, le transfert de masse pour chaque espèce lumpée vaut

$$I_a = I_{AH} , \quad I_b = I_B , \quad I_w = I_{H_2O} \quad (10.26)$$

de plus comme la chimie interne conserve la masse en chaque élément, l'opérateur de chaque espèce lumpée s'annule exactement, par exemple pour a :

$$\tilde{\chi}_a = \chi_{AH} + \frac{M_{AH}}{M_{A^-}} \chi_{A^-} + \frac{M_{AH}}{M_{AHB}} \chi_{AHB} \triangleq 0 \quad (10.27)$$

où M_i désigne la masse molaire de X_i , si bien que les espèces lumpées vérifient les équations de condensation/évaporation :

$$i = a, b, w , \quad \frac{\partial q_i}{\partial t}(m, t) + \frac{\partial(I_0 q_i)}{\partial m} = (I_i n)(m, t) \quad (10.28)$$

où la chimie n'apparaît plus.

Notons que ce lumping modifie implicitement l'expression du transfert de masse I_i de l'espèce semi-volatile X_i . En effet celui-ci a pour forme générale :

$$I_i = a_i [c_i^g(t) - c_i^s(t)] \quad (10.29)$$

où a_i est un coefficient qui se déduit d'après (3.200), c_i^g et c_i^s sont respectivement les concentrations gazeuses en X_i loin de l'aérosol et à sa surface.

Le point important est qu'avant le lumping, la concentration $c_i^s(t)$ est déterminée par l'avancement de la réaction de changement de surface :

$$(X_i)_g \xrightleftharpoons[k^+]{k^-} (X_i)_l \quad (10.30)$$

qui apporte une équation de la forme :

$$\frac{dc_i^s}{dt} = k^- m_i - k^+ c_i^s \quad (10.31)$$

dans laquelle m_i est la masse en X_i dans l'aérosol.

Après le lumping, cette dernière réaction est supposée à l'équilibre, de sorte que la concentration c_i^s est donnée par celle de l'équilibre :

$$c_i^s(t) \simeq \eta_i c_i^{eq}(m_1, \dots, m_{n_e}) \quad (10.32)$$

où η_i représente l'effet kelvin, et c_i^{eq} la concentration de surface à l'équilibre, fonction de la composition $(m_1, \dots, m_{n_e})$ de l'aérosol.

10.1.3.2 Contenu en eau liquide

Réécrivons les équations (10.28) par rapport non plus à la masse totale m de l'aérosol mais uniquement par rapport à sa masse sèche m_d (10.10) :

$$i = a, b, w, \quad \frac{\partial q_i}{\partial \tilde{t}}(m_d, \tilde{t}) + \frac{\tau}{\tau_d^{\min}} \frac{\partial(\tilde{I}_d q_i)}{\partial m_d} = \frac{\tau}{\tau_i^{\min}} (\tilde{I}_i n)(m_d, \tilde{t}) \quad (10.33)$$

La vitesse de grossissement des aérosols est maintenant la vitesse "sèche" I_d , et non plus I_0 (10.10).

En prenant cette fois-ci $\tau = \tau_d^{\min}$ les équations (10.33) deviennent

$$i = a, b, w, \quad \frac{\partial q_i}{\partial \tilde{t}}(m_d, \tilde{t}) + \frac{\partial(\tilde{I}_d q_i)}{\partial m_d} = \frac{1}{\varepsilon} (\tilde{I}_i n)(m_d, \tilde{t}) \quad (10.34)$$

où l'on définit :

$$\varepsilon = \frac{\tau_i^{\min}}{\tau_d^{\min}} \quad (10.35)$$

Ce rapport est très inférieur à l'unité pour $i = w$, et de l'ordre de l'unité sinon.

En multipliant (10.34) par ε on obtient :

$$i = a, b, w, \quad \varepsilon \frac{\partial q_i}{\partial \tilde{t}}(m_d, \tilde{t}) + \varepsilon \frac{\partial(\tilde{I}_d q_i)}{\partial m_d} = (\tilde{I}_i n)(m_d, \tilde{t}) \quad (10.36)$$

Pour $i = a, b$ l'équation (10.36) reste donc intacte, par contre pour $i = w$ elle se simplifie au premier ordre en :

$$\forall m_d \geq (m_0)_d, \quad \tilde{I}_w \simeq 0 \quad (10.37)$$

ce qui exprime l'équilibre thermodynamique de l'eau entre la phase aérosol et la vapeur d'eau. Compte tenu de l'expression du transfert de masse dernièrement évoquée (10.29), l'égalité (10.37) revient à

$$\forall m_d \geq (m_0)_d, \quad c_{H_2O}^g \simeq \eta c_{H_2O}^{eq}(m_d) \quad (10.38)$$

On montre que cette formule peut être réécrite, modulo l'effet Kelvin, sous la forme ([1]) :

$$RH = a_{H_2O} \quad (10.39)$$

où a_{H_2O} est l'activité de l'eau dans les aérosols et RH le taux d'humidité de l'atmosphère.

10.1.3.3 Conclusion

Les lumpings précédents ont permis de passer du système initial, d'équations (10.1) et (10.2), au système réduit que l'on souhaite résoudre :

- Distribution numérique d'aérosols :

$$\frac{\partial n}{\partial t}(m, t) + \frac{\partial(I_0 n)}{\partial m} = 0 \quad (10.40)$$

- Distribution massique pour chaque espèce lumpée X_i , $i = 1, \dots, n_e$:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t}(m, t) + \frac{\partial(I_0 q_i)}{\partial m} = I_i(m_1, \dots, m_{n_e}, t)n(m, t) \quad (10.41)$$

- Equilibre thermodynamique local des espèces internes X_i :

$$i = 1, \dots, n_c, \quad \chi_i = 0 \quad (10.42)$$

- Equilibre global du contenu en eau liquide :

$$RH = a_{H_2O} \quad (10.43)$$

dans lesquelles m et I_0 représentent respectivement la masse sèche de l'aérosol et sa vitesse de grossissement sèche.

D'après les espèces physico-chimiques énoncées en introduction, on définit $n_e = 17$ espèces lumpées, définies d'une manière similaires à (10.23) :

- 6 inorganiques : N_a , H_2SO_4 , NH_3 , HNO_3 , HCl et H_2O .
- les 8 classes d'organiques et la classe d'organique primaire constituent d'emblée un lumping de la composition organique, elles sont donc prises telles quelles.
- les 2 espèces inertes, carbone élémentaire et "poussière", constituent chacune une espèce lumpée.

Les équations (10.42) et (10.43) forment la base des modèles thermodynamiques, tels que *ISORROPIA* ([19]).

Sachant que la coagulation est un processus linéaire pour les densités massiques, les équations de coagulation pour les densités lumpées se déduisent par combinaison linéaire de celles des densités internes.

10.1.4 Volume de l'aérosol

Le transfert de masse I_i (3.200) en espèce semi-volatile X_i , comme le noyau de coagulation 3.79), dépend explicitement du diamètre "réel" d_p de l'aérosol. Or on ne connaît de celui-ci que sa composition massique

$(m_1, \dots, m_{n_c})$. Il est nécessaire de proposer une équation de fermeture pour le diamètre de l'aérosol.

Compte tenu des approximations des modèles 3D, la masse volumique ρ_p des aérosols est souvent prise constante dans la littérature ([56, 139]), ce qui permet de se ramener à la formule simple :

$$\rho_p \frac{\pi d_p^3}{6} = \sum_{i=1}^{n_c} m_i \quad (10.44)$$

La masse volumique peut cependant sensiblement varier entre espèces organiques, inorganiques et inertes. Aussi une distinction est parfois faite entre partie inorganique et organique ([134]) :

$$\frac{\pi d_p^3}{6} = V_{\text{inorg}} + V_{\text{org}} , \quad V_{\text{inorg}} = \frac{1}{\rho_p^{\text{inorg}}} \sum_{i_{\text{inorg}}} m_i , \quad V_{\text{org}} = \frac{1}{\rho_p^{\text{org}}} \sum_{i_{\text{org}}} m_i \quad (10.45)$$

On propose ici une manière plus rigoureuse de calculer le volume de l'aérosol, également employée dans [47], qui tire partie de la connaissance de sa composition.

Le volume de l'aérosol peut se décomposer en sa partie liquide et sa partie solide :

$$\frac{\pi d_p^3}{6} = V_{\text{liq}} + V_{\text{sol}} \quad (10.46)$$

Du fait que chaque solide présent dans l'aérosol existe sous forme d'une phase pure, le volume total des solides est exactement la somme des volumes occupés par chacun d'eux :

$$V_{\text{sol}} = \sum_{i_s} \frac{m_{i_s}}{\rho_{i_s}^*} \quad (10.47)$$

où $\rho_{i_s}^*$ est la masse volumique du composant solide pur X_{i_s} .

La partie liquide de l'aérosol est une solution concentrée, dont le volume est une fonction extensive de la composition :

$$V_{\text{liq}} = \sum_{i_l} V_{i_l} n_{i_l} \quad (10.48)$$

où V_{i_l} est le volume molaire partiel de X_{i_l} , espèce liquide dissoute ou ionique, et n_{i_l} le nombre de mole en X_{i_l} . Du fait de certains phénomènes moléculaires au sein du liquide (exclusion de volume, ...), le volume molaire partiel est une fonction complexe et non linéaire de la composition du volume.

Néanmoins celui-ci varie peu, et en l'absence de données disponibles, il peut être approché par :

$$V_{i_l} \simeq \frac{M_i}{\rho_{i_l}^*} \quad (10.49)$$

où M_i désigne la masse molaire en X_i , et $\rho_{i_l}^*$ la masse volumique du liquide pur.

On donne dans le tableau 10.2 les masses volumiques des composants purs, en $g.cm^{-3}$.

X_i	ρ_i	X_i	ρ_i^*
EC	2.25	NH_4Cl	1.53
$MD (Si)$	2.33	$NaNO_3$	2.26
Na	0.97	$NaHSO_4$	2.74
H_2SO_4	1.84	Na_2SO_4	2.7
HNO_3	1.5	NH_4NO_3	1.725
HCl	1.15	NH_4HSO_4	1.78
NH_3	0.91	$(NH_4)_2SO_4$	1.77
H_2O	1.0	$(NH_4)_3H(SO_4)_2$	1.77
$NaCl$	2.165	SOA	1.3

TAB. 10.2: Masse volumique des composants purs

10.1.5 Limitation du flux d'ion hydronium

Lorsque l'aérosol est liquide, son pH est susceptible d'évoluer principalement suivant la composition inorganique. L'effet des composants organiques ([34]), par ailleurs non négligeable, n'est pas traité ici.

Il n'y a pas à proprement parler de flux en ion hydronium, dans la mesure où celui-ci n'existe pas en phase gazeuse, cependant la condensation d'un acide libère des ions hydronium tandis que la condensation d'une base en capture, faisant ainsi l'effet d'un flux "virtuel" en ion hydronium d'expression :

$$J_{H^+} = 2J_{H_2SO_4} + J_{HCl} + J_{HNO_3} - J_{NH_3} \quad (10.50)$$

où J_i est le flux molaire en espèce X_i . Le temps caractéristique τ_{H^+} d'évolu-

tion des ions hydroniums est alors défini par :

$$\begin{aligned}
 \tau_{H^+} &= \frac{n_{H^+}}{|J_{H^+}|} = \frac{n_{H^+}}{|2J_{H_2SO_4} + J_{HCl} + J_{HNO_3} - J_{NH_3}|} \\
 &\geq \frac{n_{H^+}}{2|J_{H_2SO_4}| + |J_{HCl}| + |J_{HNO_3}| + |J_{NH_3}|} \\
 &\geq \frac{n_{H^+}}{2\frac{n_{H_2SO_4}}{\tau_{H_2SO_4}} + \frac{n_{HNO_3}}{\tau_{HNO_3}} + \frac{n_{HCl}}{\tau_{HCl}} + \frac{n_{NH_3}}{\tau_{NH_3}}} \\
 &\geq \frac{n_{H^+}}{n_H} \min_{i=1,\dots,n_e} (\tau_i) , \quad n_H = 2n_{H_2SO_4} + n_{HNO_3} + n_{HCl} + n_{NH_3}
 \end{aligned} \tag{10.51}$$

où n_i est le nombre de moles en espèce X_i dans l'aérosol.

Le temps caractéristique des ions hydroniums est donc piloté par le plus petit des temps caractéristiques des espèces lumpés, et par le rapport n_{H^+}/n_H entre le nombre de moles d'ions H^+ et le nombre de moles n_H . Ce rapport est en pratique très faible, si bien que le temps caractéristique τ_{H^+} est en général inférieur de plusieurs ordres de grandeur au temps d'évolution des espèces lumpées ([135]) :

$$\frac{n_{H^+}}{n_H} \ll 1 \implies \tau_{H^+} \ll \min_{i=1,\dots,n_e} (\tau_i) \tag{10.52}$$

La résolution temporelle avec laquelle on souhaite résoudre les équations (10.40) et (10.41), de l'ordre du temps d'évolution des espèces lumpées, peut donc entraîner des brusques variations du pH , voire des oscillations entre états liquide et solide ([134]). En effet le contenu en eau liquide, comme les seuils de déliquescence mutuels (MDRH) sont sensibles au pH de l'aérosol.

Afin d'éviter ces instabilités, une idée développée dans [134] est de limiter le flux en ion hydronium à un certain pourcentage du contenu en ion hydronium de l'aérosol :

$$|J_{H^+}| \leq A n_{H^+} \tag{10.53}$$

où n_{H^+} est le nombre de moles en ion H^+ de l'aérosol donné, et A un paramètre habituellement pris entre 0.01 et 0.1.

Cette limitation permet également de réduire la raideur en cas d'évaporation. En effet, la concentration d'équilibre c_i^{eq} est calculée, pour un aérosol liquide, à partir de la loi de Henry ([19]) :

$$(X_i)_g \rightleftharpoons (X_i)_l , \quad K_i = \frac{[X_i]\gamma_i}{p_i^{eq}} , \quad [X_i] = w_i \frac{\rho_w}{m_w} , \quad p_i^{eq} = \frac{c_i^{eq}}{M_i} R_g T \tag{10.54}$$

où w_i est la molalité en espèce X_i , m_w le contenu en eau liquide, et ρ_w la masse volumique de l'eau. Lorsque le contenu en eau liquide diminue la concentration c_i^{eq} peut devenir arbitrairement grande.

Le transfert de masse I_i (3.200) peut donc devenir arbitrairement grand en évaporation du fait de la concentration d'équilibre c_i^{eq} non bornée :

$$\lim_{c_i^{eq} \rightarrow \infty} I_i = -\infty \quad (10.55)$$

Cette difficulté ne se pose pas en condensation pour laquelle le transfert de masse est naturellement limité par l'expression

$$I_i \leq 2\pi D_i d_p f(K_{n_i}, \alpha_i) c_i^g \quad (10.56)$$

Un point important est de noter qu'une telle limitation du flux, et l'introduction d'un paramètre numérique arbitraire A , ne modifie pas la solution, mais seulement le chemin numérique employé pour parvenir à cette solution, ce que l'on illustre sur la figure 10.3. La limitation revient à projeter le point initial sur la courbe de pente $+A$.

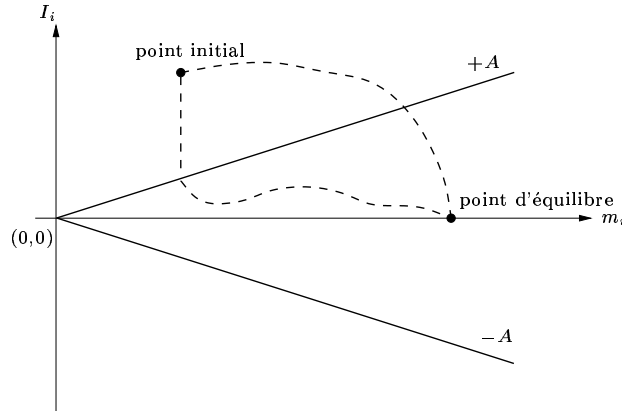


FIG. 10.3: Limitation du flux

Une comparaison entre un calcul sans et avec limitation permet de confirmer ce point.

Il existe différentes stratégies numériques afin de mettre en oeuvre la limitation (10.53), je donne dans la suite celle que nous utilisons, tirée de [134].

Dans la suite pour faciliter la lecture, on note respectivement les espèces H_2SO_4 , HNO_3 , HCl et NH_3 par les numéros 1, 2, 3 et 4.

On note de manière simplifiée le transfert de masse en chaque espèce

$$i = 1, 2, 3, 4, \quad I_i = a_i(c_i - \eta c_i^{eq}), \quad a_i = \frac{2\pi D_i d_p f(K_{n_i}, \alpha_i)}{M_i} \quad (10.57)$$

A noter que la concentration d'équilibre du sulfate, très faible en pratique, est généralement négligée, $c_1^{eq} = 0$.

La limitation (10.53) revient à l'inégalité

$$|2a_1c_1^g + a_2(c_2^g - \eta c_2^{eq}) + a_3(c_3^g - \eta c_3^{eq}) - a_4(c_4^g - \eta c_4^{eq})| \leq b, \quad b = An_{H^+} \quad (10.58)$$

Lorsque cette condition n'est pas vérifiée, on introduit un facteur multiplicatif Q des concentrations d'équilibre tel que :

$$2a_1c_1^g + a_2(c_2^g - \eta c_2^{eq}Q) + a_3(c_3^g - \eta c_3^{eq}Q) - a_4(c_4^g - \eta c_4^{eq}/Q) = (-1)^x b \quad (10.59)$$

où x vaut 1 si le flux hydronium est positif, 0 sinon.

Les concentrations d'équilibre c_i^{eq} sont multipliées par Q de sorte que les produits

$$c_2^{eq}c_4^{eq}, \quad c_3^{eq}c_4^{eq}, \quad \frac{c_2^{eq}}{c_3^{eq}} \quad (10.60)$$

soient respectés. Ceux-ci sont en effet fixés par l'équilibre thermodynamique en présence de solide.

L'égalité (10.59) conduit à une équation du second degré en Q :

$$\underbrace{\eta(a_2c_2^{eq} + a_3c_3^{eq})}_{\alpha} Q^2 + \underbrace{((-1)^x b - 2a_1c_1^g - a_2c_2^g - a_3c_3^g + a_4c_4^g)}_{\beta} Q - \underbrace{\eta a_4 c_4^{eq}}_{\gamma} = 0 \quad (10.61)$$

Plusieurs cas peuvent se produire :

- si $c_2^{eq} > 0$ et $c_3^{eq} > 0$, alors $\alpha > 0$:
- si $c_4^{eq} > 0$:

$$Q = \frac{-\beta + \sqrt{\beta^2 + 4\alpha\gamma}}{2\alpha} \quad (10.62)$$

- si $c_4^{eq} = 0$ l'équation (10.61) se réduit à $\alpha Q + \beta = 0$:
- si $\beta \geq 0$:

$$Q = 1 \quad (10.63)$$

- si $\beta < 0$:

$$Q = \frac{-\beta}{\alpha} \quad (10.64)$$

- si $c_2^{eq} = 0$ et $c_3^{eq} = 0$, l'équation (10.61) se réduit à $\beta Q - \gamma = 0$:
- si $c_4^{eq} = 0$ alors $\gamma = 0$:

$$Q = 1 \quad (10.65)$$

- si $c_4^{eq} > 0$ alors $x = 0$:
- si $\beta > 0$:

$$Q = \frac{\gamma}{\beta} \quad (10.66)$$

– si $\beta \leq 0$:

$$Q = 1 \quad (10.67)$$

On montre que les cas où $Q = 1$ correspondent à des épisodes où la condensation est dominante, et ne nécessitent donc pas de correction.

Une autre stratégie numérique consiste à faire porter le coefficient multiplicatif Q , non sur les concentrations d'équilibres, mais sur les flux eux-mêmes.

Par exemple en réécrivant le flux d'ion hydronium sous la forme d'une différence entre un flux acide et un flux basique :

$$J_{H^+} = J_a - J_b, \quad J_a = 2J_1 + J_2 + J_3, \quad J_b = J_4 \quad (10.68)$$

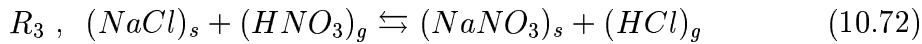
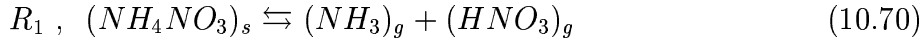
on peut chercher le facteur Q sous la forme :

$$J_a Q - J_b / Q = (-1)^x b \quad (10.69)$$

Néanmoins cette dernière possibilité s'est révélée instable numériquement.

10.1.6 Concentrations d'équilibre des aérosols solides

Lorsque l'aérosol devient solide, les flux des espèces semi-volatiles inorganiques sont gouvernés par les réactions gaz/solides :



qui se produisent à la surface de l'aérosol, et auxquelles correspondent les équations d'équilibre

$$K_1 = c_{NH_3}^{eq} c_{HNO_3}^{eq}, \quad K_2 = c_{NH_3}^{eq} c_{HCl}^{eq}, \quad K_3 = \frac{c_{HCl}^{eq}}{c_{HNO_3}^{eq}} \quad (10.73)$$

Mais dans ce cas les modèles thermodynamiques inorganiques ne peuvent calculer les concentrations c_i^{eq} en X_i avec lequel celui-ci est en équilibre. Par exemple pour un aérosol solide composé uniquement de NH_4NO_3 la seule réaction de surface est R_1 , et seul le produit des concentrations d'équilibre K_1 est déterminé, laissant une infinité de solutions $(c_{NH_3}^{eq}, c_{HNO_3}^{eq})$ possibles.

Afin de remédier à cette indétermination, différentes solutions ont été avancées. Dans [18] Jacobson suppose qu'il existe une infime quantité d'eau recouvrant l'aérosol, permettant de se ramener aux lois de Henry. Il montre

par ailleurs que le résultat ne dépend pas de la (faible) quantité d'eau supposée.

Une approche plus rigoureuse, développée dans ([140, 136]), consiste à étudier la micro-physique particulière aux aérosols solides, que nous avons esquissée dans le chapitre 3, pour en déduire une expression du transfert de masse propre aux aérosols solides.

Par exemple les flux molaires obtenus à partir des réactions de la forme



de constante d'équilibre K_s sont

$$J_{NH_3} = J_{HX} = \pi d_p \sqrt{D_{NH_3} D_{HX}} (1 + \beta_s) \bar{C} \left[1 - \sqrt{1 - 4 \frac{c_{NH_3}^g c_{HX}^g - K_s}{\bar{C}^2 (1 + \beta_s)^2}} \right] \quad (10.75)$$

avec

$$\beta_s = \frac{2\sqrt{D_{NH_3} D_{HX}}}{\alpha k_{\text{coll},s} d_p \bar{C}}, \quad \bar{C} = \frac{D_{NH_3} c_{NH_3}^g + D_{HX} c_{HX}^g}{\sqrt{D_{NH_3} D_{HX}}} \quad (10.76)$$

où α est le coefficient d'accommodation, k_{coll} le taux de collisions entre particules gazeuses NH_3 et HX à la surface de l'aérosol, D_i le coefficient de diffusion gazeuse de X_i , d_p le diamètre de l'aérosol.

Une expression semblable peut être obtenue pour la réaction R_3 (10.70) :

$$J_{HNO_3} = -J_{HCl} = 2\pi d_p D_{HNO_3} \frac{K_3 c_{HNO_3}^g - c_{HCl}^g}{(\gamma + K_3)(1 + \beta_{HNO_3})} \quad (10.77)$$

avec

$$\beta_i = \frac{2D_i}{\alpha_i k_{\text{coll},i} d_p}, \quad \gamma = \frac{D_{HNO_3}(1 + \beta_{HCl})}{D_{HCl}(1 + \beta_{HNO_3})} \quad (10.78)$$

On note dans les formules (10.75) et (10.77) que ce ne sont plus les concentrations d'équilibres qui apparaissent mais leur produit ou rapport, c'est-à-dire les constantes d'équilibre des réactions (10.70). Cependant les taux de collision $k_{\text{coll},i}$ et $k_{\text{coll},s}$ sont des paramètres difficiles à estimer et mesurer.

Je présente dans la suite l'approche que nous utilisons, développée par Spyros Pandis dans [134].

Dans cette approche, on garde la forme "classique" (3.200) du flux de condensation/évaporation (3.200), pour laquelle il est nécessaire de calculer les concentrations d'équilibres c_i^{eq} .

Celles-ci vérifient un système composé des trois équations (10.73). La solution de ce système, si elle existe, imposerait $K_1 = K_2 K_3$, ce qui est faux en général. On en déduit que ce système n'admet pas de solutions, soit en

d'autres termes les quatre solides présents dans (10.70) ne peuvent coexister tous ensemble et au plus deux des équilibres (10.73) ont lieu simultanément. Il reste donc au plus deux équations pour trois inconnues.

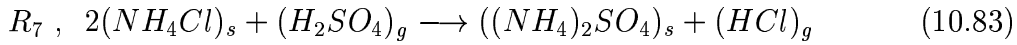
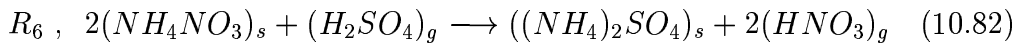
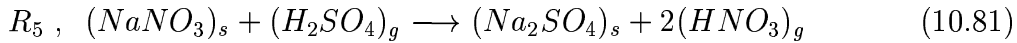
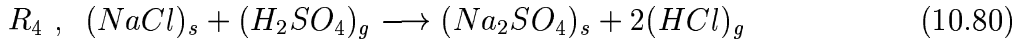
L'électroneutralité fournit une équation supplémentaire, fermant ainsi le système précédent :

$$2J_{H_2SO_4} + J_{HCl} + J_{HNO_3} = J_{NH_3} \quad (10.79)$$

Il reste à déterminer la ou lesquelles des équations (10.73) sont pertinentes suivant la composition interne de l'aérosol :

- si NH_4NO_3 est présent ou si $K_1 < c_{NH_3}^g c_{HNO_3}^g$, alors R_1 est active.
- si NH_4Cl est présent ou si $K_2 < c_{NH_3}^g c_{HCl}^g$, alors R_2 est active.
- si $NaCl$ et $NaNO_3$ sont présents, ou si $NaNO_3$ est présent et $K_3 < c_{HCl}^g / c_{HNO_3}^g$, ou si $NaCl$ est présent et $K_3 > c_{HCl}^g / c_{HNO_3}^g$, alors R_3 est active.

Lorsqu'aucun des équilibres R_1 , R_2 et R_3 n'a lieu, les réactions de surface qui ont lieu sont alors uniquement dûes à la condensation de sulfate :



Ces réactions ne sont pas des équilibres du fait de la forte réactivité du sulfate. Les réactions R_4 et R_5 ne peuvent avoir lieu simultanément sinon R_3 serait active. De même les réactions R_4 et R_6 ne peuvent avoir lieu simultanément car les solides $NaCl$ et NH_4NO_3 ne peuvent coexister¹.

On distingue donc quatre cas :

- si $NaCl$ ou NH_4Cl sont présents, alors $J_{HNO_3} = J_{NH_3} = 0$ et $J_{HCl} = -2J_{H_2SO_4}$ d'après (10.79).
- si $NaNO_3$ ou NH_4NO_3 sont présents, alors $J_{HCL} = J_{NH_3} = 0$ et $J_{HNO_3} = -2J_{H_2SO_4}$ d'après (10.79).
- s'il n'y a ni $NaCl$ ni NH_4Cl ni $NaNO_3$ ni NH_4NO_3 , alors $J_{HCl} = J_{HNO_3} = 0$ et ne condensent que le sulfate et l'ammonium.

Si la condition suivante est vérifiée

$$2J_{H_2SO_4} \leq 2\pi D_{NH_3} d_p f(K_n, \alpha) \frac{c_{NH_3}}{M_{NH_3}} \quad (10.84)$$

alors $c_{NH_3}^{eq}$ vérifie $2J_{H_2SO_4} = J_{NH_3}$ d'après (10.79), sinon l'électroneutralité n'est plus vérifiée et $c_{NH_3}^{eq} = 0$.

On trouve dans [134] une description plus complète de chaque cas.

¹Isorropia ne peut prédire cette composition.

10.2 Stratégie numérique

Notre choix de la résolution numérique (type de discrétisation, splitting, solveurs en temps) repose d'une part sur les expériences numériques menées dans la partie II, et d'autre part sur les exigences des modèles 3D que sont la stabilité et le coût calcul.

Tout d'abord, d'après le chapitre 6 dans lequel nous avons mené des tests de splitting, nous optons pour une approche découplée de la coagulation et condensation/évaporation. Le coût calcul de la GDE dans les modèles 3D n'autorise qu'un petit nombre de points de discrétisation (au plus 10). Aussi nous sommes-nous tournés vers les modèles de boîtes qui restent stables malgré un faible nombre de points de discrétisation.

La nucléation, qui ne pose pas de difficultés numériques et qui est un processus de transfert de masse entre phase gaz et aérosols comme la condensation/évaporation, est résolue en même temps que celle-ci.

Le spectre logarithmique de masse d'aérosols est discrétisé en n_s boîtes $[x^j, x^{j+1}]$, sur lesquelles sont définies les quantités intégrées :

$$N^j(t) = \int_{x^j}^{x^{j+1}} n(x, t) dx, \quad i = 1, \dots, n_e, \quad Q_i^j = \int_{x^j}^{x^{j+1}} q_i(x, t) dx \quad (10.85)$$

L'ordre de splitting va du processus le plus lent au processus le plus rapide, à savoir en premier la coagulation, puis la condensation/évaporation-nucléation.

10.2.1 Coagulation

La coagulation est résolue par un modèle de *size binning*, développé dans le chapitre 7, dont on redonne les équations :

$$\begin{aligned} \frac{dN^k}{dt}(t) &= \frac{1}{2} \sum_{j_1=1}^k \sum_{j_2=1}^k X_{j_1 j_2}^k N^{j_1} N^{j_2} - N^k \sum_{j=1}^{n_s} X_{kj} N^j \\ i = 1, \dots, n_e, \quad \frac{dQ_i^k}{dt}(t) &= \sum_{j_1=1}^k \sum_{j_2=1}^k X_{j_1 j_2}^k Q_i^{j_1} N^{j_2} - Q_i^k \sum_{j=1}^{n_s} X_{kj} N^j \end{aligned} \quad (10.86)$$

Les coefficients $X_{j_1 j_2}^k$ et X_{kj} sont calculés selon la méthode de Fernandez-Diaz.

On peut représenter ce système plus simplement par

$$\frac{dy}{dt} = f(y, t), \quad y^T = (N^1, \dots, N^{n_s}, Q_1^1, \dots, Q_1^{n_s}, \dots, Q_{n_e}^1, \dots, Q_{n_e}^{n_s}) \quad (10.87)$$

La coagulation n'étant pas un système raide, ce système est résolu par le solveur en temps explicite *ETR*; sur un pas de temps Δt :

$$\tilde{y}^{t+1} = y^t + \Delta t f(y^t, t), \quad y^{t+1} = y^t + \frac{\Delta t}{2} \left(f(y^t, t) + f(\tilde{y}^{t+1}, t + \Delta t) \right) \quad (10.88)$$

Le pas de temps Δt est calculé de manière adaptative :

$$\Delta t_{\text{new}} = \Delta t_{\text{old}} \sqrt{\frac{\varepsilon_r |y^{t+1}|_2}{|\tilde{y}^{t+1} - y^{t+1}|_2}} \quad (10.89)$$

où ε_r est un paramètre adimensionné du solveur, habituellement entre 0.5 et 0.01.

10.2.2 Condensation/évaporation-nucléation

Les différentes possibilités de résoudre la condensation/évaporation ont été développées au chapitre 8. Comme expliqué, nous avons préféré les méthodes lagrangiennes, qui restent stables pour un petit nombre de boîtes. Le système obtenu, différentiable, peut être par ailleurs résolu par un solveur implicite.

Les équations que l'on résout correspondent donc à celles du système lagrangien de boîte :

$$\frac{dN^j}{dt} = 0, \quad i = 1, \dots, n_e, \quad \frac{dQ_i^j}{dt} = N^j \tilde{I}_i^j \quad (10.90)$$

où l'on rappelle que $\tilde{I}_i^j$ correspond au calcul de la thermodynamique de la composition moyenne :

$$\tilde{I}_i^j = I_i(\tilde{m}_1^j, \dots, \tilde{m}_{n_e}^j, t), \quad \tilde{m}_i^j = \frac{Q_i^j}{N^j} \quad (10.91)$$

Par ailleurs les bornes de chaque boîte obéissent aux équations (courbes caractéristiques) :

$$\frac{d\bar{x}^j}{dt} = H_0(\bar{x}^j(t), t), \quad \bar{x}^j(0) = x^j \quad (10.92)$$

Le traitement de la nucléation apporte quelques modifications à ce système. Tout d'abord la première borne x^1 , étant assimilée à la taille de nucléation, ne vérifie plus (10.92) mais

$$\frac{d\bar{x}^1}{dt} = j(t), \quad \bar{x}^1(0) = x^1 \quad (10.93)$$

où $j(t)$ est une loi donnée par le modèle de nucléation.

Ceci impose de réécrire les équations pour la première boîte :

$$\begin{aligned} \frac{dN^1}{dt} &= \frac{d\bar{x}^2}{dt}\bar{n}^2 - \frac{d\bar{x}^1}{dt}\bar{n}^1 + \int_{\bar{x}^1}^{\bar{x}^2} \frac{\partial n}{\partial t}(x, t) dx \\ &= H_0(\bar{x}^2, t)\bar{n}^2 - j(t)\bar{n}^1 - \int_{\bar{x}^1}^{\bar{x}^2} \frac{\partial(H_0 n)}{\partial x} dx \\ &= H_0(\bar{x}^2, t)\bar{n}^2 - j(t)\bar{n}^1 - \left[H_0 n \right]_{\bar{x}^1}^{\bar{x}^2} \end{aligned} \quad (10.94)$$

La nucléation étant définie comme condition aux limites de la condensation/évaporation en $\bar{x}^1$, l'équation (10.94) se réduit à :

$$\begin{aligned} \left(H_0 n \right)_{\bar{x}^1} &= J_0(t) \Rightarrow \frac{dN^1}{dt} = J_0(t) - j(t)\bar{n}^1 \\ \frac{dN^1}{dt} &= J_0(t) \left[1 - \frac{j(t)}{H_0(\bar{x}^1, t)} \right] \end{aligned} \quad (10.95)$$

Cette dernière équation n'est valable que si la vitesse de grossissement des aérosols par nucléation, $j(t)$, reste inférieure à celle de la condensation/évaporation en $\bar{x}^1$, $H_0(\bar{x}^1, t)$. Ce qui est toujours vrai dans la mesure où la taille de nucléation ne varie qu'en fonction des variables météorologiques, et est quasiment constante en pratique.

L'équation (10.95) est donc approchée par :

$$j(t) \ll H_0(\bar{x}^1, t) \implies \frac{dN^1}{dt} \simeq J_0(t) \quad (10.96)$$

De même, les équations des concentrations massiques Q_i^1 vérifient :

$$\frac{dQ_i^1}{dt} = N^1 \tilde{I}_i^1 + m_i(x^1, t) J_0(t) \quad (10.97)$$

où $[m_1(x^1, t), \dots, m_{n_e}(x^1, t)]$ est la composition de l'aérosol fraîchement nucléé, qui est aussi une donnée des modèles de nucléation.

Le système lagrangien de boîtes consiste à résoudre les équations (10.90), (10.96) et (10.97) que l'on réécrit sous la forme du système :

$$\frac{dy}{dt} = f(y, t), \quad y^T = (N^1, \dots, N^{n_s}, Q_1^1, \dots, Q_1^{n_s}, \dots, Q_{n_e}^1, \dots, Q_{n_e}^{n_s}) \quad (10.98)$$

résolu par le solveur implicite *Rosenbrock* sur un pas de temps Δt :

$$\begin{aligned} [I - \gamma \Delta t J(f)]k_1 &= f(y^t, t) \\ [I - \gamma \Delta t J(f)]k_2 &= f(\tilde{y}^{t+1}, t + \Delta t) - 2k_1 \\ y^{t+1} &= y^t + \frac{\Delta t}{2}(3k_1 + k_2) \end{aligned} \quad (10.99)$$

avec

$$\tilde{y}^{t+1} = y^t + \Delta t k_1, \quad \gamma = 1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (10.100)$$

Comme la nucléation ne dépend pas (ou très faiblement) du vecteur y , le calcul du jacobien $J(f)$, présenté au chapitre 8, est inchangé.

Le pas de temps Δt est calculé de manière adaptative de la même façon que pour la coagulation (10.89).

Les concentrations gazeuses sont calculées à tout instant à partir de la conservation de la masse :

$$i = 1, \dots, n_e, \quad c_i^g + \sum_{j=1}^{n_s} Q_i^j = K_i \quad (10.101)$$

Les bornes sont interpolées suivant la méthode explicitée dans la sous-section 8.3.4, sauf pour la première borne $\bar{x}^1$ qui vérifie (10.93) et reste fixe en pratique.

Notons également que, du fait de la nucléation, l'équation sur la masse moyenne $\tilde{m}^1$ de la première boîte est modifiée. En effet à partir de l'équation

$$\frac{dQ^1}{dt} = N^1 \tilde{I}_0^1 + m(\bar{x}^1, t) J_0(t) \quad (10.102)$$

on obtient :

$$\tilde{m}^1 \frac{dN^1}{dt} + N^1 \frac{d\tilde{m}^1}{dt} = N^1 \tilde{I}_0^1 + m(\bar{x}^1, t) J_0(t) \quad (10.103)$$

puis en utilisant (10.96) on aboutit à

$$\frac{d\tilde{m}^1}{dt} = \tilde{I}_0^1 + [m(\bar{x}^1, t) - \tilde{m}^1] \frac{J_0(t)}{N^1} \quad (10.104)$$

On note que comme $m(\bar{x}^1, t)$ est toujours inférieur à $\tilde{m}^1$ la nucléation a pour effet de ralentir le grossissement de la masse moyenne des aérosols de la première boîte.

10.2.3 Redistribution sur la grille fixe

Le choix d'une méthode lagrangienne pour la condensation/évaporation impose de redistribuer (ou projeter) les concentrations numériques et massiques d'aérosols sur la grille fixe, qui est celle de la coagulation et du modèle 3D.

Cette étape peut se faire soit par interpolation des densités continues soit par projection des quantités intégrées.

10.2.3.1 Interpolation des densités continues

Une fois le calcul des bornes lagrangiennes effectuées, il est toujours possible de calculer des densités continues à partir des quantités intégrées. Par exemple la densité numérique sur la boîte lagrangienne $[\bar{x}^j, \bar{x}^{j+1}]$ peut être donnée par :

$$n^j = \frac{N^j}{\bar{x}^{j+1} - \bar{x}^j} \quad (10.105)$$

L'objectif ici est d'interpoler la valeur de chaque densité aux points de la grille fixe x^k par leur valeurs aux points lagrangiens $\bar{x}^j$. Par ailleurs on souhaite que soient conservées les propriétés suivantes qui lient les densités entre elles en tout point :

$$q = \sum_{i=1}^{n_e} q_i, \quad q = m \, n \quad (10.106)$$

Supposons un point de la grille fixe x^k encadré par les bornes lagrangiennes $\bar{x}^j$ et $\bar{x}^{j+1}$. Une première idée consiste à effectuer une interpolation linéaire :

$$q^k = (1 - \alpha)q^j + \alpha q^{j+1} \quad (10.107)$$

$$q_i^k = (1 - \alpha)q_i^j + \alpha q_i^{j+1} \quad (10.108)$$

$$n^k = (1 - \alpha)n^j + \alpha n^{j+1} \quad (10.109)$$

avec

$$\alpha = \frac{x^k - \bar{x}^j}{\bar{x}^{j+1} - \bar{x}^j} \quad (10.110)$$

Les formules (10.107) vérifient la propriété :

$$q^k = \sum_{i=1}^{n_e} q_i^k \quad (10.111)$$

mais le rapport q^k/n^k n'est pas en général égal au point de discrétisation fixe $m^k (= e^{x^k})$. Il est nécessaire ici de calculer une nouvelle valeur de la densité numérique $\hat{n}^k = q^k/m^k$ au point m^k .

Si l'on souhaite à l'inverse conserver ce rapport, on peut utiliser la moyenne géométrique au lieu de la moyenne arithmétique :

$$q^k = (q^j)^{1-\alpha} (q^{j+1})^\alpha \quad (10.112)$$

$$q_i^k = (q_i^j)^{1-\alpha} (q_i^{j+1})^\alpha \quad (10.113)$$

$$n^k = (n^j)^{1-\alpha} (n^{j+1})^\alpha \quad (10.114)$$

On vérifie alors que

$$\begin{aligned} q^k &= (q^j)^{1-\alpha} (q^{j+1})^\alpha = (\bar{m}^j n^j)^{1-\alpha} (\bar{m}^{j+1} n^{j+1})^\alpha \\ &= (\bar{m}^j)^{1-\alpha} (\bar{m}^{j+1})^\alpha (n^j)^{1-\alpha} (n^{j+1})^\alpha = (\bar{m}^j)^{1-\alpha} (\bar{m}^{j+1})^\alpha n^k \\ &= m^k n^k \end{aligned} \quad (10.115)$$

car le rapport α , tel que défini par (10.110), revient exactement à l'égalité $m^k = (\bar{m}^j)^{1-\alpha} (\bar{m}^{j+1})^\alpha$. Par contre la première propriété n'est plus assurée :

$$q^k \neq \sum_{i=1}^{n_e} q_i^k \quad (10.116)$$

Pour la retrouver il est nécessaire de calculer une nouvelle valeur de la masse $\hat{m}_i^k = q_i^k / n^k$ en X_i au point m^k .

On montre donc ici sommairement que la redistribution des densités continues de la distribution d'aérosols ne permet pas de conserver les deux propriétés (10.106) qui lient les densités en tout point du spectre d'aérosols. En outre cette façon de procéder ne conserve la masse qu'aux erreurs d'interpolation près.

10.2.3.2 Projection des quantités intégrées

Pour une boîte fixe k donnée, cet façon de procéder consiste à faire la somme, sur toutes les boîtes lagrangiennes j , d'une partie des quantités intégrées N^j et Q_i^j lorsque la boîte lagrangienne j recouvre (en partie au moins) la boîte fixe k . La partie redistribuée est proportionnelle au recouvrement de la boîte k par la boîte j . Selon le cas de la figure 10.4 les quantités intégrées de la boîte k sont données par

$$Q^k = \frac{\Delta x_1}{\Delta \bar{x}^j} Q^j + \frac{\Delta x_1}{\Delta \bar{x}^{j+1}} Q^{j+1} \quad (10.117)$$

$$Q_i^k = \frac{\Delta x_1}{\Delta \bar{x}^j} Q_i^j + \frac{\Delta x_1}{\Delta \bar{x}^{j+1}} Q_i^{j+1} \quad (10.118)$$

$$N^k = \frac{\Delta x_1}{\Delta \bar{x}^j} N^j + \frac{\Delta x_1}{\Delta \bar{x}^{j+1}} N^{j+1} \quad (10.119)$$

avec

$$\Delta x_1 = \bar{x}^{j+1} - x^k, \quad \Delta x_2 = x^{k+1} - \bar{x}^{j+1} \quad (10.120)$$

Cette algorithme conserve la première propriété

$$Q^k = \sum_{i=1}^{n_e} Q_i^k \quad (10.121)$$

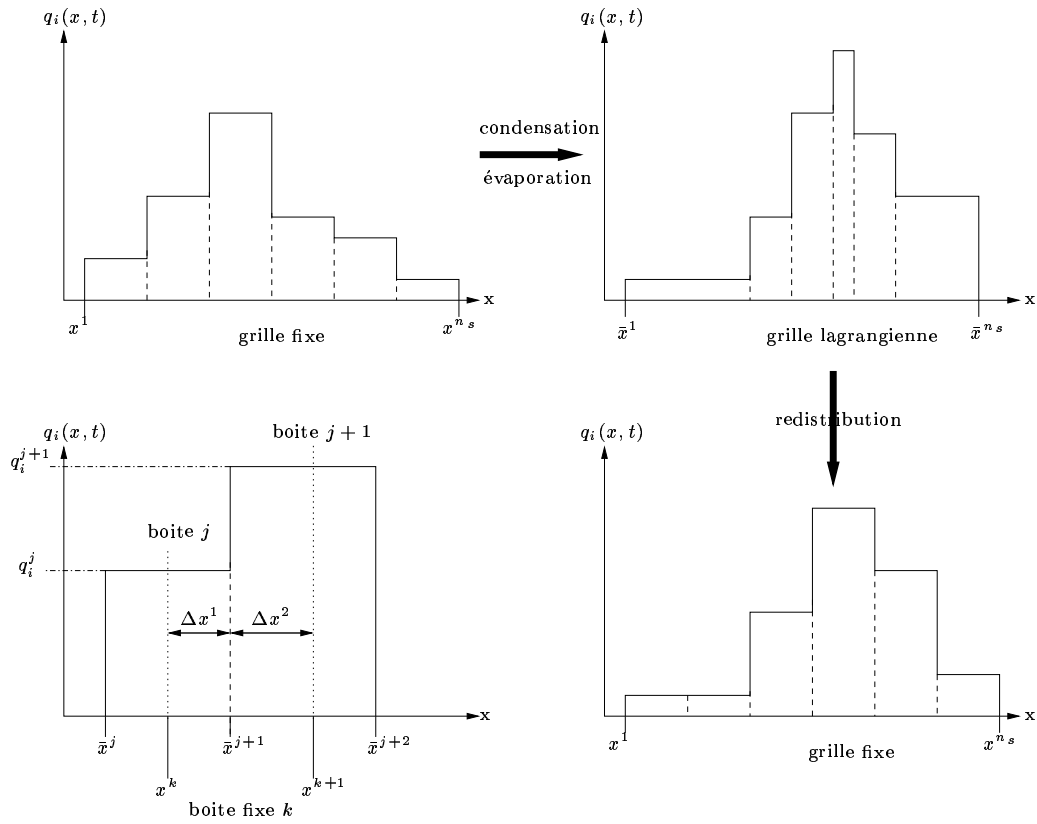


FIG. 10.4: Redistribution

L'originalité vient ici du fait que la seconde propriété n'a pas besoin d'être vérifiée dans le cas des quantités intégrées. Le rapport Q^k/N^k définit simplement une nouvelle masse moyenne $\tilde{m}^k$ des aérosols de la boîte k . On vérifie également que cet algorithme conserve le nombre et la masse d'aérosols.

Dans la suite c'est cet algorithme que nous choisissons pour le modèle SIREAM.

10.3 Conclusion

Même si SIREAM est basé sur un modèle réduit de la GDE initiale, les équations (10.40) et (10.41) se révèlent encore pénible à résoudre, du fait que l'échelle de temps considérée correspond au plus petit des temps caractéristiques de condensation/évaporation τ_0 .

En remarquant que ce dernier est principalement fonction du diamètre de l'aérosol (figure 10.1), et notamment croît avec lui, il est possible d'effectuer

le même lumping que précédemment en choisissant une échelle de temps τ , non plus égale au minimum, mais à une certaine valeur $\tau_0(d_c)$, correspondant au diamètre d_c . Le spectre d'aérosols est alors scindé en deux parties : l'une inférieure à d_c mise à l'équilibre, l'autre résolue dynamiquement.

Cette idée, développée à la suite de [126], a fait l'objet du chapitre 9.

Le modèle d'aérosol obtenu est à présent utilisé dans la plate-forme de dispersion POLAIR3D ([141]) et la comparaison à des mesures fait l'objet de travaux en cours ([142]), qui sont le prolongement naturel de cette thèse.

Chapitre 11

Conclusion générale et perspectives

Résumé

Dans ce chapitre on reprend les principaux résultats de cette thèse, puis on détaille quelques perspectives, à l'issue de ce travail.

Sommaire

11.1 Le modèle d'aérosols SIREAM	292
11.2 Réduction du modèle	292
11.3 Partie organique des aérosols	293
11.4 Mélange externe	294
11.5 Couplage à la turbulence	295
11.6 Petites particules	295

11.1 Le modèle d'aérosols SIREAM

Nous disposons aujourd'hui du modèle d'aérosols résolu SIREAM. Les choix numériques qui ont été effectués s'appuient sur plusieurs résultats. Tout d'abord les tests de splitting, effectués sur un cas académique, montrent que la résolution couplée des processus n'apporte pas de gain significatif par rapport à une approche découplée. De plus les méthodes numériques permettant le couplage des processus s'avèrent peu précises avec un nombre limité de points de discrétisation, et certaines instabilités apparaissent alors pour la condensation/évaporation.

Notre choix s'est donc porté sur une approche découplée entre coagulation et condensation/évaporation-nucléation, ce qui permet d'utiliser la méthode numérique la plus adaptée à chaque processus.

Les méthodes sectionnelles sont de loin les plus utilisées pour résoudre la coagulation. Nous avons tout d'abord opéré une synthèse des différentes méthodes sectionnelles rencontrées. Les tests effectués montrent que ce type d'approche est peu sensible aux coefficients de partition, même si cette sensibilité croît avec un plus petit nombre de boîtes. Par ailleurs la comparaison entre un algorithme semi-implicite et le solveur explicite *ETR* sur un cas réaliste de coagulation montre que celle-ci n'est pas un processus raide et peut être résolue simplement par ce dernier algorithme.

Les différentes méthodes de résolution de la condensation/évaporation peuvent être rassemblées entre méthodes eulériennes et lagrangiennes. Les méthodes eulériennes ont tendance à produire de la diffusion numérique en raison d'une discrétisation fixe. Malgré des efforts pour réduire cette diffusion (flux semi-lagrangien) celle-ci ne peut être évitée du fait d'un petit nombre de points. Notre choix s'est donc porté sur les méthodes lagrangiennes et tout particulièrement la méthode des boîtes lagrangiennes, car celle-ci a l'avantage d'une part de rester stable avec un petit nombre de points de discrétisation, et d'autre part de pouvoir être résolue par un solveur implicite. La comparaison entre le solveur implicite *ROS2* et le solveur explicite *ETR* met en évidence la raideur de la condensation/évaporation, et justifie l'emploi d'un solveur implicite.

SIREAM a été couplé au modèle eulérien tridimensionnel POLAIR3D et des travaux de comparaison à des mesures sont en cours.

11.2 Réduction du modèle

Dans le chapitre 10 nous avons tenu à expliciter les différentes étapes de réduction qui mènent des équations exactes de la GDE (cf. section 2.6) aux

équations habituellement résolues (cf. chapitre 4).

La résolution de la condensation/évaporation reste cependant coûteuse en temps CPU, et ce malgré l'emploi d'une méthode adaptée. Ce coût calcul provient tout d'abord de la résolution de la Thermodynamique elle-même, et de la raideur des équations liées à ce processus.

Divers modèles de Thermodynamique ont été développés (cf. section 2.3), avec le souci de résoudre des systèmes thermodynamiques de complexité croissante (nombre d'espèces et de réactions chimiques) en un temps de calcul minimum, permettant leur emploi dans des modèles 3D de prévision. Notamment, la méthode de résolution par domaine permet de réduire le coût calcul en remplaçant, en fonction des paramètres, le système initial par un système plus petit. Néanmoins les modèles de Thermodynamique peuvent consommer de 50% à 80% du temps calcul d'un CTM, si bien que la réduction de ces modèles se pose toujours.

La thèse récente de Jaouad Boutahar ([143]) propose plusieurs méthodes générales de réduction, tout particulièrement appliquées à la cinétique chimique en phase gaz, avec de bons résultats. Dans le même esprit, nous avons tenté de réduire le modèle Thermodynamique *ISORROPIA* par la méthode *HDMR* (High Dimensional Model Representation), mais les tests n'ont pas permis de conclure, principalement en raison de la forte non linéarité de la Thermodynamique elle-même (effets de seuil). L'utilisation de méthodes de réduction/tabulation reste donc un enjeu important pour les calculs tridimensionnels.

Une autre source du coût calcul est la raideur des équations. A la suite de [126] nous avons entrepris dans le chapitre 9 la réduction des équations de condensation/évaporation, en s'inspirant des méthodes de réduction lent/rapide existantes ([131]). Cette méthode permet de diminuer la raideur des équations, et partant le coût calcul. Les espèces rapides sont alors résolues par un modèle d'équilibre global. Des difficultés subsistent néanmoins quant à l'élaboration d'un modèle d'équilibre global résolu en taille et de nouvelles approches doivent être étudiées.

11.3 Partie organique des aérosols

Au cours de cette thèse nous sommes restés à une modélisation classique de la partie organique, considérée comme une phase indépendante de la phase inorganique, à laquelle on applique un modèle de mélange idéal.

Cependant la partie organique, qui peut constituer jusqu'à 90% des aérosols urbains, reste encore assez mal connue, tant dans sa composition chimique, que dans son interaction avec la phase aqueuse, et dans son processus

de condensation.

En effet l'article [34] met en évidence la solubilité dans la phase aqueuse de certains composants organiques, ainsi que leur impact non négligeable sur le pH et le contenu en eau liquide de l'aérosol. Comme de ce dernier dépend le diamètre réel des aérosols d_p , qui intervient dans les lois de condensation et coagulation, il est nécessaire d'en tenir compte.

Par ailleurs d'autres études [37] font état d'une chimie propre aux organiques, la polymérisation, qui, en produisant des composés plus lourds, favoriserait leur condensation. En effet un composé organique plus lourd se traduit par une pression de vapeur saturante plus faible, et partant, une concentration d'équilibre c_i^{eq} plus faible ainsi qu'un flux de condensation plus fort (cf. loi de condensation 2.4).

Le transfert de masse des espèces organiques est modélisé jusqu'à présent de la même manière que les espèces inorganiques, c'est-à-dire par un processus de diffusion. Or d'après [36], les espèces organiques peuvent également condenser via des réactions hétérogènes (gaz/liquide) à la surface de l'aérosol. Ce processus de condensation, insensible à l'effet Kelvin, est susceptible d'expliquer le fort grossissement des particules fraîchement nucléées ([35]).

Les voies de poursuite de ce travail concernent donc tout d'abord une meilleure prise en compte des interactions de la phase organique avec la phase aqueuse (à l'instar de [34]), puis l'intégration de la formation des polymères et des réactions hétérogènes.

11.4 Mélange externe

Jusqu'à présent, la plupart des modèles d'aérosols font l'hypothèse de *mélange interne*, c'est-à-dire que la distribution d'aérosols est supposée partout bien mélangée, ce qui peut s'avérer faux à proximité des sources d'émissions ([49]). Par ailleurs, comme expliqué dans [47], l'effet radiatif des mélanges internes est sensiblement différent de celui d'un mélange externe : l'effet d'une particule de carbone n'est pas le même suivant que celle-ci existe à l'état pur (mélange externe) ou soit recouverte d'une phase liquide (mélange interne).

En ce sens le mélange externe constitue également une prochaine étape de modélisation. Les principaux obstacles sont tout d'abord le coût calcul, puisque l'on traite non plus une mais plusieurs distributions d'aérosols, et le fait que le nombre de distributions ne peut être borné.

En effet si l'on part de deux distributions distinctes, notées n_1 et n_2 , leur coagulation mutuelle a pour effet de produire une distribution mixte n_{12} , qui elle-même produit les distributions n_{121} et n_{122} par coagulation avec les précédentes, et ainsi de suite ...

Une idée, avancée par Jacobson dans [47], consiste à rassembler les distributions mixtes $n_{12\dots}$ en une seule de type *mélange interne*, tout en conservant les distributions externes n_1 et n_2 . La définition rigoureuse de modèles de mélange externe est donc un enjeu important de la recherche.

11.5 Couplage à la turbulence

La discrétisation des modèles de dispersion aboutit jusqu'à présent à des modèles moyens, c'est-à-dire que la concentration d'aérosol n , suivie par le modèle 3D, représente la concentration moyenne en aérosols dans la maille donnée. La validité de ce modèle suppose que les concentrations d'aérosols sont bien réparties dans la maille, ce qui est d'autant plus faux que la maille est grande (et) ou que celle-ci contient plusieurs sources d'émissions primaires.

De manière comparable à ce qui commence à être fait en chimie gazeuse ([144]), on peut s'intéresser à la pertinence des modèles de paramétrisation sous-maille pour les aérosols. D'un point de vue pratique, cette idée consiste à repartir des équations du modèle POLAIR3D/SIREAM, et à décomposer la densité d'aérosols $m \mapsto n(m, \vec{x}, t)$, suivant la masse m , en une densité moyenne $\langle n \rangle$ et une fluctuation n' :

$$n(m, \vec{x}, t) = \langle n \rangle(m, \vec{x}, t) + n'(m, \vec{x}, t) \quad (11.1)$$

La fluctuation vérifie par définition :

$$\langle n' \rangle(m, \vec{x}, t) = 0 \quad (11.2)$$

Les équations obtenues pour les densités moyennes après discrétisation spatiale font apparaître des termes dûs au couplage des fluctuations entre elles (corrélations). Comme ces termes dépendent des densités turbulentes, que l'on ne souhaite pas calculer, il est nécessaire d'élaborer des paramétrisations à partir des densités moyennes (schémas de fermetures).

11.6 Petites particules

L'intérêt croissant pour les petites particules (sub-microniques) provient avant tout de leur possible impact sanitaire, celles-ci pouvant pénétrer profondément dans le système respiratoire ([12]).

Elles sont aussi mal connues du fait de la difficulté à mesurer le nombre et la composition des particules à cette échelle. L'impact de la nucléation est lui-même difficilement mesurable du fait du lessivage par coagulation des

particules nucléées ([66]), sauf lorsque celles-ci grossissent suffisamment rapidement par condensation de vapeurs organiques secondaires ([35]). Il apparaît aussi que le modèle de nucléation ternaire ([78]), ammoniac-acide sulfurique-eau, se montre plus favorable que le modèle de nucléation binaire, car le seuil de concentration gazeuse en acide sulfurique requis pour activer la nucléation est plus faible dans le premier cas (cf. partie 3.3.3).

De façon générale la modélisation des petits aérosols s'articule autour d'une meilleure compréhension de la nucléation (rôle des forces ioniques [145]), de la condensation de vapeurs organiques et du phénomène de polymérisation. Ce point est la clé pour le bon suivi des distributions en nombre.

Annexe A

Nomenclature

Le tableau A.1 résume les différentes dimensions utilisées dans cette thèse, ainsi que les unités dans lesquelles elles sont le plus souvent exprimées.

symbole	désignation	unité
N_{aer}	nombre d'aérosols	#
M_{aer}	masse d'aérosols	μg
V_{aer}	volume d'aérosols	μm^3
M_{air}	masse d'air	kg
V_{air}	volume d'air	m^3
T_i	temps	seconde (s)

TAB. A.1: Tableau des symboles de dimension

Certaines notations sont utilisées en plusieurs sens suivant la partie ou sous-partie. Lorsque la définition n'est pas précisée ou rappelée dans le cours du texte, on se rapporte à celles des tableaux suivants.

variable	désignation	unité
t	instant	seconde
$\vec{x}$	position dans l'espace	mètre
m	masse d'un aérosol	μg
c_i^g	concentration gazeuse en espèce X_i	$\mu g.m^{-3}$
T	température	Kelvin (K)
$\vec{V}$	vitesse du vent	$m.s^{-1}$
$K(\vec{x}, t)$	coefficient de diffusion turbulente	$m^2.s^{-1}$
RH	taux d'humidité relative	sans ($0 < < 1$)
λ_{wet}^i	coefficient de lessivage humide de l'espèce gazeuse X_i	s^{-1}
d_p	diamètre d'aérosols	μm
k_b	constante de Boltzmann	$J.K^{-1}$
μ_{air}	viscosité dynamique de l'air	$kg.m^{-1}.s^{-1}$

TAB. A.2: Les différentes notations

variable	désignation	unité
D_i	diffusion gazeuse en espèce X_i	$m^2.s^{-1}$
R_g	constante des gaz parfaits	$J.K^{-1}.mol^{-1}$
K_{n_i}	nombre de Knudsen de l'espèce gazeuse X_i	sans
λ_i	libre parcours moyen de l'espèce X_i dans l'air	μm
α_i	coefficient d'accomodation en espèce gazeuse X_i	sans ($0 < < 1$)
c_i^{eq}	concentration gazeuse d'équilibre en X_i	$\mu g.m^{-3}$
σ	tension de surface de l'aérosol	$N.m^{-1}$
v_p	volume molaire de l'aérosol	$\mu m^3.mol^{-1}$
n_i	nombre de moles en X_i dans un aérosol	mol
μ_i	potentiel chimique en X_i	$J.mol^{-1}$
$n(m, t)$	densité numérique d'aérosols	$\#.m^{-3}.\mu g^{-1}$
$I_i(m, t)$	transfert de masse en espèce X_i	$\mu g.s^{-1}$
$I_0(m, t)$	vitesse de grossissement des aérosols de masse m	$\mu g.s^{-1}$
$K(u, v)$	noyau de coagulation	$m^3.s^{-1}$
$q_i(m, t)$	densité massique en espèce X_i	$\mu g.m^{-3}.\mu g^{-1}$
$m_i(m, t)$	masse de X_i dans les aérosols de masse m	μg
$\chi_i(m, t)$	production chimique de X_i dans les aérosols de masse m	$\mu g.s^{-1}$
χ_i^g	production chimique de X_i de X_i dans l'air	$\mu g.m^{-3}.s^{-1}$
m_0	seuil de nucléation	μg
$J_0(t)$	flux de nucléation	$\#.m^{-3}.s^{-1}$

TAB. A.3: Les différentes notations (suite)

variable	désignation	unité
$K_i(t)$	masse totale locale en X_i dans l'air	$\mu g.m^{-3}$
C_k	taux de condensation d'un monomère	s^{-1}
E_k	taux d'évaporation d'un monomère	s^{-1}
$I_1(m, t)$	coefficient de diffusion d'une distribution d'aérosols	$\mu g^2.s^{-1}$
$\delta(k, k_0)$	symbole de Kronecker discret	sans
$\delta(m, m_0)$	symbole de Kronecker continu	μg^{-1}
λ_{air}	libre parcours moyen de l'air	μm
R_p	rayon d'un aérosol	μm
$c_i^s(d_p, t)$	concentration en X_i gazeux à la surface de l'aérosol	$\mu g.m^{-3}$
v_i^{qm}	vitesse quadratique moyenne en X_i	$m^2.s^{-1}$
τ_c	temps caractéristique de la coagulation	seconde
τ_d	temps caractéristique de la condensation	seconde
K_0	constante brownienne de coagulation	$m^3.s^{-1}$
$M_0(t)$	nombre total d'aérosols	$\#.m^{-3}$
$M_1(t)$	masse totale des aérosols	$\mu g.m^{-3}$
x	logarithme de la masse d'aérosols	sans
$H_0(x, t)$	vitesse de grossissement logarithmique des aérosols	s^{-1}
Δt	pas de temps interne du modèle d'aérosols	seconde
N_t^j	nombre total d'aérosols du mode lognormal j	$\#.m^{-3}$
d_g^j	diamètre moyen géométrique du mode lognormal j	μm
σ_g^j	déviations géométriques standard du mode lognormal j	sans

TAB. A.4: Les différentes notations (suite)

variable	désignation	unité
RMS	erreur relative	sans
m_d	quadratique moyenne masse d'aérosols sèche	μg
$\rho_p(m, t)$	masse volumique des aérosols de masse m	$\mu g.\mu m^{-3}$
ρ_p^{inorg}	masse volumique moyenne de la phase inorganique	$\mu g.\mu m^{-3}$
ρ_p^{org}	masse volumique moyenne de la phase organique	$\mu g.\mu m^{-3}$
ρ_i^*	masse volumique du composant X_i pur	$\mu g.\mu m^{-3}$
J_i	flux molaire en espèce X_i	$\text{mol}.s^{-1}$
M_i	masse molaire en composant X_i	$\mu g.\text{mol}^{-1}$
N^k	concentration numérique d'aérosols dans la boîte k	$\#.m^{-3}$
Q_i^k	concentration en X_i dans la boîte k	$\mu g.\mu m^{-3}$
v_{dep}^i	vitesse de dépôt sec de l'espèce gazeuse X_i	$m.s^{-1}$
E_i^g	émissions gazeuses de l'espèce X_i	$\mu g.m^{-3}.s^{-1}$
$\eta(d_p)$	effet Kelvin d'un aérosol de diamètre d_p	sans

TAB. A.5: Les différentes notations (suite)

Annexe B

Echelle logarithmique

Soit $x = \ln m$ le logarithme de la masse d'un aérosol. Les densités numériques et massiques par rapport à x sont respectivement définies par les égalités :

$$n(x, t) dx \triangleq n(m, t) dm, \quad q_i(x, t) dx \triangleq q_i(m, t) dm \quad (\text{B.1})$$

soit

$$n(x, t) = mn(m, t), \quad q_i(x, t) = mq_i(m, t) \quad (\text{B.2})$$

Les densités logarithmiques ont donc pour dimension :

$$[n(x, t)] = \frac{N_{\text{aer}}}{V_{\text{air}}}, \quad [q_i(x, t)] = \frac{M_{\text{aer}}}{V_{\text{air}}} \quad (\text{B.3})$$

La densité numérique $n(x, t)$ s'exprime généralement en $\# \text{aérosols} \cdot m^{-3}$ et les densités massiques $q_i(x, t)$ en $\mu g \cdot m^{-3}$.

Le passage de l'échelle massique linéaire à l'échelle logarithmique est détaillé pour chaque processus.

B.1 Coagulation

D'après (B.2) on remplace la densité linéaire par la densité logarithmique dans l'équation (4.1), en se limitant à la coagulation. On obtient :

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t}(x, t) = & \mathbf{E}(x \geq \ln 2 + x_0) \underbrace{\frac{m(x)}{2} \int_{x_0}^{\tilde{x}} \frac{K(y, z)}{m(z)} n(y, t) n(z, t) dy}_G \\ & - n(x, t) \int_{x_0}^{\infty} K(x, y) n(y, t) dy \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

avec

$$\tilde{x} = \ln(e^x - e^{x_0}), \quad z = \ln(e^x - e^y) \quad (\text{B.5})$$

Cette dernière formulation fait apparaître dans le terme de gain G une exponentielle au numérateur, $m(x)$, et une au dénominateur, $m(z)$, ce qui peut s'avérer instable numériquement.

En effet la modélisation numérique introduit toujours des erreurs d'arrondis x' et y' sur les valeurs exactes de x et y . Ce qui a pour effet de perturber les exponentielles $m(y)$ et $m(y)$:

$$m(x + x') = m(x)e^{x'}, \quad m(y + y') = m(y)e^{y'} \quad (\text{B.6})$$

La valeur effective du rapport $m(x)/m(z)$ est alors

$$\frac{m(x + x')}{m(z + z')} = \frac{m(x)e^{x'}}{m(x)e^{x'} - m(y)e^{y'}} = \frac{m(x)e^{x'}}{m(z)e^{x'} + m(y)[e^{x'} - e^{y'}]} \quad (\text{B.7})$$

La différence $e^{x'} - e^{y'}$ peut s'avérer aléatoire. Aussi ai-je développé une autre formulation du gain de coagulation G .

Le fait que $m(x) = m(y) + m(z)$ permet de séparer l'intégrale de G en deux parties :

$$G = \frac{1}{2} \left[\int_{x_0}^{\tilde{x}} K(y, z) n(y, t) n(z, t) dy + \int_{x_0}^{\tilde{x}} K(y, z) n(y, t) n(z, t) \frac{m(y)}{m(z)} dy \right] \quad (\text{B.8})$$

On effectue le changement de variable de y vers z dans la seconde intégrale de (B.8) :

$$\begin{aligned} m(y) + m(z) = m(x) &\Rightarrow m(y) dy + m(z) dz = 0 \\ &\Rightarrow dz = -\frac{m(y)}{m(z)} dy \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

d'où

$$\begin{aligned} G &= \frac{1}{2} \left[\int_{x_0}^{\tilde{x}} K(y, z) n(y, t) n(z, t) dy - \int_{\tilde{x}}^{x_0} K(y, z) n(y, t) n(z, t) dz \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[\int_{x_0}^{\tilde{x}} K(y, z) n(y, t) n(z, t) dy + \int_{x_0}^{\tilde{x}} K(y, z) n(y, t) n(z, t) dz \right] \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

où je me suis servi de la symétrie du noyau de coagulation. Les variables y et z dans la formule (B.10) ont à présent le même rôle, si bien que les deux intégrales sont identiques et égales. Le gain G vaut finalement :

$$G = \int_{x_0}^{\tilde{x}} K(y, z) n(y, t) n(z, t) dy \quad (\text{B.11})$$

L'équation logarithmique de coagulation est donc la suivante :

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t}(x, t) &= \mathbf{E}(x \geq \ln 2 + x_0) \int_{x_0}^{\tilde{x}} K(y, z) n(y, t) n(z, t) dy \\ &\quad - n(x, t) \int_{x_0}^{\infty} K(x, y) n(y, t) dy \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

L'opération similaire appliquée à l'équation (4.2) de la densité massique q_i mène à

$$\begin{aligned} \frac{\partial q_i}{\partial t}(x, t) &= \mathbf{E}(x \geq \ln 2 + x_0) \int_{x_0}^{\tilde{x}} K(y, z) [q_i(y, t) n(z, t) + n(y, t) q_i(z, t)] dy \\ &\quad - q_i(x, t) \int_{x_0}^{\infty} K(x, y) n(y, t) dy \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

B.2 Condensation/évaporation et nucléation

On effectue le changement de variable (B.2) sur l'équation (4.2), en se limitant à la la condensation/évaporation. On aboutit à :

$$\frac{\partial q_i}{\partial t}(x, t) + m(x) \frac{\partial [(I_0 q_i)/m(x)]}{\partial m} = (I_i n)(x, t), \quad \left(\frac{I_0}{m_0} q_i \right)(x_0, t) = m_i(x_0, t) J_0(t) \quad (\text{B.14})$$

On définit une vitesse de grossissement logarithmique H_0 par

$$H_0 \triangleq \frac{I_0}{m}, \quad [H_0] = T^{-1} \quad (\text{B.15})$$

exprimée en s^{-1} .

La dérivation suivant x se déduit de la dérivation en m par

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{dm}{dx} \frac{\partial}{\partial m} = m(x) \frac{\partial}{\partial m} \quad (\text{B.16})$$

L'équation (B.14) donne finalement

$$\frac{\partial q_i}{\partial t}(x, t) + \frac{\partial (H_0 q_i)}{\partial x} = (I_i n)(x, t), \quad (H_0 q_i)(x_0, t) = m_i(x_0, t) J_0(t) \quad (\text{B.17})$$

L'équation logarithmique pour la densité numérique s'établit de manière analogue :

$$\frac{\partial n}{\partial t}(x, t) + \frac{\partial (H_0 n)}{\partial x} = 0, \quad (H_0 n)(x_0, t) = J_0(t) \quad (\text{B.18})$$

Les équations (4.3) et (4.4) vérifiées par la concentrations gazeuse c_i^g en X_i deviennent respectivement :

$$\frac{dc_i^g}{dt}(t) = -m_i(x_0, t) J_0(t) - \int_{x_0}^{\infty} (I_i n)(x, t) dx \quad (\text{B.19})$$

et

$$c_i^g(t) + \int_{x_0}^{\infty} q_i(x, t) dx = K_i \quad (\text{B.20})$$

Annexe C

Coefficients de Volterra

D'après l'équation (6.63) de la partie 6.3 les coefficients de Volterra sont les suivants :

– pour $j = 1, \dots, k-2$:

$$A_j^k = \int_{x_j}^{x_{j+1}} k(x_k, y) A(y) dy, \quad B_j^k = \int_{x_j}^{x_{j+1}} k(x_k, y) B(y) dy \quad (C.1)$$

$$C_j^k = \int_{x_j}^{x_{j+1}} k(x_k, y) C(y) dy, \quad D_j^k = \int_{x_j}^{x_{j+1}} k(x_k, y) D(y) dy \quad (C.2)$$

– pour $j = k-1$:

$$A_{k-1}^k = \int_{x_{k-1}}^{\tilde{x}_k} k(x_k, y) A(y) dy, \quad B_{k-1}^k = \int_{x_{k-1}}^{\tilde{x}_k} k(x_k, y) B(y) dy \quad (C.3)$$

$$C_{k-1}^k = \int_{x_{k-1}}^{\tilde{x}_k} k(x_k, y) C(y) dy, \quad D_{k-1}^k = \int_{x_{k-1}}^{\tilde{x}_k} k(x_k, y) D(y) dy \quad (C.4)$$

Ces coefficients peuvent être calculés par une quadrature de Gauss-Legendre appropriée.

On note que la fonction k_i (6.49) pour le composant X_i ne dépend pas du composant et est proportionnelle à la fonction k de la densité numérique (6.47), de sorte que les coefficients de Volterra n'ont besoin d'être calculés qu'une seule fois.

Il est aussi nécessaire de calculer l'intégrale intervenant dans la définition (6.48) de la fonctions g :

$$\int_{x_0}^{\tilde{x}_k} K(y, z) n^t(z) n^t(y) dy \quad (C.5)$$

En remarquant que

$$K(y, z) n^t(z) = \frac{2p^t(x_k)}{\Delta t} k(x_k, y) \quad (C.6)$$

L'intégrale précédente revient directement à :

$$= \frac{2p^t(x_k)}{\Delta t} \left(A_1^k f_1 + \sum_{j=2}^{k-1} (A_j^k + B_{j-1}^k) f_j + B_{k-1}^k f_k + \sum_{j=2}^{k-1} (C_j^k + D_{j-1}^k) f_j'' \right) \quad (C.7)$$

avec $f = n^t$.

Par contre, pour l'intégrale intervenant dans la définition (6.50) de la fonction g_i pour le composant X_i , le même stratagème n'est pas possible.

Celle-ci est décomposée selon :

$$\begin{aligned} \int_{x_0}^{\tilde{x}_k} K(y, z) q_i^t(z) n^t(y) dy &= \sum_{j=1}^{k-2} \int_{x_j}^{x_{j+1}} K(y, z) q_i^t(z) n^t(y) dy \\ &+ \int_{x_{k-1}}^{\tilde{x}_k} K(y, z) q_i^t(z) n^t(y) dy \end{aligned} \quad (\text{C.8})$$

et l'on se contente d'approcher avec une quadrature de Gauss-Legendre chaque terme de la décomposition.

Table des figures

1.1	Processus modélisés par les CTM.	16
1.2	Processus modélisé par les CTM : prise en compte des aérosols.	18
2.1	Vitesse de dépôt (d'après [1]).	25
2.2	Densité numérique (site rural).	26
2.3	Densité massique (site rural).	26
2.4	Densité numérique (site urbain).	27
2.5	Densité massique (site urbain).	27
2.6	Equilibres thermodynamiques.	28
2.7	Concentrations gazeuses d'équilibres (d'après <i>ISORROPIA</i>).	28
2.8	Hystérésis du nitrate d'ammonium.	30
2.9	Réactions organiques.	32
2.10	Processus de condensation/évaporation des organiques.	33
2.11	PM2.5 (site urbain).	35
2.12	PM10 (site urbain).	35
2.13	PM2.5 (site rural).	35
2.14	PM10 (site rural).	35
2.15	Equilibre thermodynamique d'un aérosol avec ou sans soluté	37
2.16	Processus microphysiques des aérosols.	39
2.17	Mélange interne et externe.	42
3.1	Modèle discret-continu.	47
3.2	Passage du discret au continu.	49
3.3	Plan S_m pour trois espèces.	57
3.4	Deux espèces.	58
3.5	Trois espèces.	58
3.6	Les différents noyaux de coagulation	64
3.7	Equivalence des doubles sommes.	66
3.8	Evolution des aérosols par coagulation	69
3.9	Variation du nombre d'aérosols suivant la taille.	70
3.10	Bilan physique du nombre d'aérosols.	74
3.11	Courbes caractéristiques de condensation	76

3.12	Courbes caractéristiques d'évaporation	76
3.13	Evolution des aérosols de masse m	78
3.14	Nouvelles courbes caractéristiques	79
3.15	Evolution d'un aérosol de masse m	81
3.16	Courbes caractéristiques	82
3.17	Micro-physique de l'aérosol	85
3.18	Mélange liquide/solide	87
3.19	Vitesse de grossissement	89
3.20	Modèle cinétique de nucléation.	90
3.21	Nucléation $H_2O - H_2SO_4$	94
3.22	Distribution numérique.	95
3.23	Distribution massique.	95
3.24	Coagulation/condensation couplées	107
3.25	Coagulation constante avec ou sans condensation	107
3.26	Coagulation linéaire avec ou sans condensation	108
3.27	Différents types de coagulation	109
4.1	Les différents temps caractéristiques	115
4.2	Projection sur l'espace des fonctions lognormales.	118
4.3	Distribution numérique.	120
4.4	Distribution massique.	120
5.1	Relative quadratic error on the concentration density in function of the numerical particles number.	140
5.2	Relative quadratic error on the concentration density in function of the Monte Carlo number.	141
5.3	Relative quadratic error the concentration density, illustration of the accuracy funtion of $MC \times P$	142
5.4	CPU time in function of the numerical particle number, LOG10 scale.	142
5.5	CPU time in function of the Monte Carlo number, LOG10 scale.	143
5.6	Constant coagulation and linear condensation, CPU time= 107 sec, relative error= 0.55	144
5.7	Linear coagulation and linear condensation, CPU time= 878 sec, relative error= 0.28	144
5.8	Constant coagulation and constant condensation, CPU time= 106 sec	145
5.9	Linear coagulation and constant condensation, CPU time= 1053 sec	145
5.10	Brownian coagulation and Diffusive condensation	146

6.1	Projection sur Φ' .	155
6.2	Fonction chapeau	156
6.3	RMS versus temps CPU pour différents valeurs de NS	163
6.4	RMS fonction du nombre de points de quadrature	163
6.5	RMS versus temps CPU pour différents valeurs de NS	170
6.6	RMS versus temps CPU	171
6.7	Simulation solution exacte	173
6.8	RMS splitting-vs-exact suivant le pas de temps de splitting	173
6.9	RMS splitting(coag-cond)-vs-exact suivant le rapport entre temps caractéristiques	174
6.10	RMS couplé/exact suivant le rapport entre temps caractéris- tiques	175
7.1	Discrétisation de boîtes.	179
7.2	Coagulation de deux boîtes j_1 et j_2 .	184
7.3	Bornes d'intégration, premier cas.	186
7.4	Bornes d'intégration, deuxième cas.	186
7.5	Bornes d'intégration, troisième cas.	187
7.6	Loi de probabilité $f_{j_1 j_2}$	188
7.7	Coagulation de deux boîtes géométriques.	191
7.8	Partition de l'ensemble des couples de A_k .	192
7.9	Evolution de la densité numérique	194
7.10	Evolution de la densité numérique, échelle logarithmique	194
7.11	RMS en fonction du temps CPU pour chaque solveur	195
7.12	RMS suivant le nombre de boîtes	196
7.13	Densité numérique pour différents types de coefficients	196
8.1	Discrétisation.	203
8.2	Flux semi-lagrangien.	205
8.3	Partionnement.	208
8.4	Croisement des courbes caractéristiques	210
8.5	Interpolation des bornes	215
8.6	Evolution des diamètres d'aérosols	221
8.7	Evolution de la densité de concentration numérique d'aérosols	222
8.8	Composition finale des aérosols	222
8.9	Evolution des concentrations gazeuses	223
8.10	Comparaison entre <i>ROS2</i> et <i>ETR</i>	224
8.11	<i>ETR</i> versus <i>ROS2</i> $n_s = 50$, $\varepsilon_r = 0.1$	225
8.12	Référence versus <i>ROS2</i> $n_s = 10$, $\varepsilon_r = 0.1$	225
8.13	Référence versus <i>ROS2</i> $n_s = 30$, $\varepsilon_r = 0.1$	226
8.14	Référence versus <i>ROS2</i> $n_s = 50$, $\varepsilon_r = 0.1$	226

9.1	Evolution of the aerosol timescales with respect to size.	245
9.2	Convergence to the reduced model for two initial conditions. .	246
9.3	Eigenvalues distribution at $t=0.5$ sec.	255
9.4	Eigenvectors distribution at $t=0.5$ sec with $\lambda_c = 1$	255
9.5	Eigenvectors distribution at $t=0.5$ sec with $\lambda_c = 0.1$	256
9.6	QSSA ditribution at $t=0.5$ sec.	256
9.7	Cutting size evolution.	257
9.8	Bulk gas concentration evolution.	258
9.9	Final mass percentage composition.	258
9.10	Number concentration evolution.	258
9.11	absolute error vs cpu time.	260
9.12	relative error vs cpu time.	260
10.1	Temps caractéristiques de condensation/évaporation	267
10.2	Echelle de temps des différents processus	268
10.3	Limitation du flux	277
10.4	Redistribution	288

Liste des tableaux

2.1	Données générales sur les aérosols	24
2.2	Modèles d'équilibre thermodynamique pour les inorganiques. .	31
2.3	Loi de condensation des organiques	34
3.1	Coefficients de diffusion et vitesse quadratique moyenne	89
4.1	Paramètres log-normaux pour différents types d'aérosols (don- nées EUROTRAC)	119
5.1	Time scales and dimensionless moments	138
5.2	Numerical values for kernels and time scales	139
7.1	Coordonnées des points <i>A</i> et <i>B</i>	185
8.1	Résolution de la condensation/évaporation.	202
10.1	Temps caractéristiques	266
10.2	Masse volumique des composants purs	275
A.1	Tableau des symboles de dimension	298
A.2	Les différentes notations	298
A.3	Les différentes notations (suite)	299
A.4	Les différentes notations (suite)	300
A.5	Les différentes notations (suite)	301

Bibliographie

- [1] J.H. Seinfeld and S.N. Pandis. *Atmospheric chemistry and Physics*. Wiley-interscience, 1998.
- [2] B. Sportisse and L. Dubois. Numerical and theoretical investigation of a simplified model for the parameterization of below-cloud scavenging by falling raindrops. Accepted for publication in *Atmos. Environ.*, 2003.
- [3] M.W. Gery, G.Z. Whitten, J.K. Killus, and M.C. Dodge. A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modeling. *J. Geophys. Research*, 94(D10) :12925–12956, 1989.
- [4] W. R. Stockwell, F. Kirchner, M. Kuhn, and S. Seefeld. A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling. *Journal of Geophysical Research*, 102 :25,847–25,879, 1997.
- [5] B. Aumont. *Modélisation de la chimie de la base troposphère continentale : Développement et tests d'un modèle chimique condensé*. PhD thesis, Université Paris VII, 1994.
- [6] R. Djouad. *Contribution à la modélisation et à la simulation de la chimie atmosphérique multiphasique*. PhD thesis, Université de Rouen, 2001.
- [7] E. Debry, B. Jourdain, and B. Sportisse. A stochastic approach for the numerical simulation of the general dynamics equation for aerosols. *Journal of computational Physics*, 184(2) :649–669, 2003.
- [8] K.H. Leong. Morphology of aerosol particles generated from the evaporation of solution drops. *Journal of Aerosol Science*, 12(5) :417–435, 1981.
- [9] Bertrand Bessagnet. *Modélisation de l'aérosol carboné - Cas particuliers des particules fractales de combustion*. PhD thesis, Université Toulouse III - Paul Sabatier, Octobre 2000.
- [10] Mark Z. Jacobson. *Fundamentals of atmospheric modeling*. Cambridge University press, Oxford, 1999.

- [11] T.B. Martonen, Z. Zhang, G. Yue, and C.J. Musante. 3-d particle transport within the human upper respiratory tract. *Journal of Aerosol Science*, 33 :1095–1110, 2002.
- [12] A. Peters, H.E. Wichmann, T. Tuch, J. Heinrich, and J. Heyder. Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.*, 155 :1376–1383, 1997.
- [13] D. Boulaud and A. Renoux. *Les aérosols Physique et métrologie*. la-voisier, 1998.
- [14] J.P. Putaud, R.V. Dingenen, U. Baltensperger, E. Brüggemann, A. Charron, M.C. Facchini, S. Decesari, S. Fuzzi, R. Gehrig, H.C. Hansson, R.M. Harrison, A.M. Jones, P. Laj, G. Lorbeer, W. Maenhaut, N. Mihalopoulos, K. Müller, F. Palmgren, X. Querol, S. Rodriguez, J. Schneider, G. Spindler, H.T. Brink, P. Tunved, K. Torseth, E. Weingartner, A. Wiedensohler, P. Wahlin, and F. Raes. A european aerosol phenomenology. Technical report, Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability, 2003.
- [15] P. Saxena, A.B. Hudischewskyj, C. Seigneur, and J.H. Seinfeld. A comparative study of equilibrium approaches to the chemical characterization of secondary aerosols. *Atmospheric Environment*, 20 :1471–1483, 1986.
- [16] C. Pilinis and J.H. Seinfeld. Continued development of a general equilibrium model for inorganic multicomponent atmospheric aerosols. *Atmospheric Environment*, 21(11) :2453–2466, 1987.
- [17] Y.P. Kim, P. Saxena, and J.H. Seinfeld. Atmospheric gas-aerosol equilibrium i. thermodynamic model. *Aerosol Science and Technology*, 19 :157–181, 1993.
- [18] M.Z. Jacobson, A. Tabazadeh, and R.P. Turco. Simulating equilibrium within aerosols and nonequilibrium between gases and aerosols. *Journal of Geophysical Research*, 101(D4) :9079–9091, April 1996. American Geophysical Union.
- [19] A. Nenes, S.N. Pandis, and C. Pilinis. Isorropia : A new thermodynamic equilibrium model for multicomponent inorganic aerosols. *Aquatic geochemistry*, 4 :123–152, 1998.
- [20] A.S. Ansari and S.N. Pandis. Prediction of multicomponent inorganic atmospheric aerosol behavior. *Atmospheric Environment*, 33 :745–757, 1999.
- [21] L.A. Bromley. Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions. *American Institute of Chemical Engineering Journal*, 19 :313–320, 1973.

- [22] C.L. Kusik and H.P. Meissner. Electrolyte activity coefficients in inorganic processing. *American Institute of Chemical Engineering Symposium series*, 173 :14–20, 1978.
- [23] K.S. Pitzer. Theoretical considerations of solubility with emphasis on mixed aqueous electrolytes. *Pure and Applied Chemistry*, 58 :1599–1610, 1986.
- [24] S.L. Clegg and P. Brimblecombe. Application of a multicomponent thermodynamic model to activities and thermal properties of 0-40 mol.kg⁻¹ aqueous sulfuric acid from < 200 to 328 K. *Journal of Chemical Engineering Data*, 40 :43–63, 1995.
- [25] Y. Zhang, J.H. Seinfeld, M. Jacobson, S.L. Clegg, and F.S. Binkowski. A comparative review of inorganic aerosol thermodynamic equilibrium modules : similarities, differences and their likely causes. *Atmos. Environ.*, 1998.
- [26] S. Metzger, F. Dentener, S. Pandis, and J. Lelieveld. Gas/aerosol partitioning : 1. a computationally efficient model. *Journal of Geophysical Research*, 107(D16), 2002.
- [27] S.M. Metzger. *Gas/aerosol partitioning : A simplified method for global modeling*. PhD thesis, University of Utrecht, Netherlands, 2000.
- [28] R. Strader, F. Lurmann, and S.N. Pandis. Evaluation of secondary organic aerosol formation in winter. *Atmospheric Environment*, 33 :4849–4863, 1999.
- [29] S.N. Pandis, R.A. Harley, G.R. Cass, and J.H. Seinfeld. Secondary organic aerosol formation and transport. *Atmospheric Environment*, 26A(13) :2269–2282, 1992.
- [30] F.M. Bowman, J.R. Odum, J.H. Seinfeld, and S.N. Pandis. Mathematical model for gas-particle partitioning of secondary organic aerosols. *Atmospheric environment*, 31(23) :3921–3931, 1997.
- [31] B. Schell, I.J. Ackermann, H. Hass, F.S. Binkowski, and A. Ebel. Modeling the formation of secondary organic aerosol within a comprehensive air quality model system. *Journal of Geophysical Research*, 106(D22) :28275–28293, November 2001.
- [32] Seigneur C. Current status of air quality models for particulate matter. *Air and Waste Management Association*, 51 :1508–1521, November 2001.
- [33] A.F. Ansari and S.N. Pandis. Water absorption by secondary organic aerosol and its effect on inorganic aerosol behavior. *Environment Science Technology*, 34 :71–77, 2000.

- [34] B.K. Pun, R.J. Griffin, C. Seigneur, and J.H. Seinfeld. Secondary organic aerosol 2. thermodynamic model for gas/particle partitioning of molecular constituents. *Journal of Geophysical Research*, 107(D17), 2002.
- [35] K.M. Zhang and A.S. Wexler. A hypothesis for growth of fresh atmospheric nuclei. *Journal of Geophysical Research*, 107(D21), 2002.
- [36] T. Anttila and V.M. Kerminen. Aerosol formation via aqueous-phase chemical reactions. *Journal of geophysical research*, 108(D4), 2003.
- [37] M. Kalberer, D. Paulsen, M. Sax, M. Steinbacher, J. Dommen, A.S.H. Prevot, R. Fisseha, E. Weingartner, V. Frankevich, R. Zenobi, and U. Baltensperger. Identification of polymers as major components of atmospheric organic aerosols. *SCIENCE*, 303 :1659–1662, march 2004.
- [38] H.R. Pruppacher and J.D. Klett. *Microphysics of Clouds and Precipitation*. Kluwer Academic Publishers, 1998.
- [39] A.I. Flossmann. Interaction of aerosol particles and clouds. *Journal of Atmospheric Science*, 55(5) :879–887, 1998.
- [40] A. Laaksonen, Korhonen P., M. Kulmala, and R.J. Charlson. Modification of the khöler equation to include soluble trace gases and slightly soluble substances. *Journal of Atmospheric Sciences*, 55 :853–862, 1998.
- [41] B. Sportisse and R. Djouad. Mathematical investigation of mass transfer for atmospheric pollutants into a fixed droplet with aqueous chemistry. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 108(D2) :4073, 2003.
- [42] K.M. Fahey and S.N. Pandis. The role of variable droplet size-resolution in aqueous phase atmospheric chemistry modeling. In B. Sportisse, editor, *Proceedings APMS 2001*, Geosciences. Springer, 2001.
- [43] K.M. Fahey and S.N. Pandis. Size-resolved aqueous-phase atmospheric chemistry in a three-dimensional chemical transport model. *Journal of Geophysical Research*, 108(D22), 2003.
- [44] F. Raes, R.V. Dingenen, E. Vignati, J. Wilson, J-P. Putaud, J.H. Seinfeld, and P. Adams. Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmospheric Environment*, 34 :4215–4240, 2000.
- [45] C. Pilinis. Derivation and numerical solution of the species mass distribution equations for multicomponent particulate systems. *Atmospheric Environment*, 24A(7) :1923–1928, 1990.
- [46] M.Z. Jacobson, R.P. Turco, E.J. Jensen, and O.B. Toon. Modeling coagulation among particles of different composition and size. *Atmospheric Environment*, 28(7) :1327–1338, 1994.

- [47] M.Z. Jacobson. Analysis of aerosol interactions with numerical techniques for solving coagulation, nucleation, condensation, dissolution, and reversible chemistry among multiple size distributions. *Journal of Geophysical Research*, 107(D19), 2002.
- [48] X.Q. Zhang, P.H. McMurry, S.V. Hering, and G.S. Casuccio. Mixing characteristics and water content of submicron aerosols measured in los angeles and at the grand canyon. *Atmospheric Environment*, 27A :1593–1607, 1993.
- [49] M.J. Kleeman, G.R. Cass, and A. Eldering. Modeling the airborne particle complex as a source-oriented external mixture. *Journal of Geophysical Research*, 102 :21355–21372, 1997. Issue D17.
- [50] M.J. Kleeman and G. R. Cass. Source contributions to the size and composition distribution of urban particulate air pollution. *Atmospheric Environment*, 32 :2803–2816, August 1998. Issue 16.
- [51] M.J. Kleeman and G. R. Cass. Identifying the effect of individual emissions sources on particulate air quality within a photochemical aerosol processes trajectory model. *Atmospheric Environment*, 33 :4597–4613, December 1999. Issue 28.
- [52] M.Z. Jacobson. A physically-based treatment of elemental carbon optics : implications for global direct forcing of aerosols. *Geophysical Research Letters*, 27 :217–220, 2000. Issue 2.
- [53] M.Z. Jacobson. Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols. *Nature*, 409 :695–697, 2001. Issue 6821.
- [54] G. Lesins, P. Chylek, and U. Lohmann. A study of internal and external mixing scenarios and its effect on aerosol optical properties and direct radiative forcing. *Journal of Geophysical Research*, 107(D10), 2002.
- [55] J. Boutahar, B. Sportisse, L. Musson-Genon, D. Quélo, and P. Plion. Description of a 3d chemistry-transport-model. Technical report, ENPC, 2001.
- [56] A.S Wexler, W.L Lurmann, and J.H Seinfeld. Modelling urban and regional aerosols -i. model development. *Atmospheric Environment*, 28 :531–546, 1994.
- [57] F.W. Lurmann, A.S. Wexler, S.N. Pandis, S. Musarra, N. Kumar, and J.H. Seinfeld. Modelling urban and regional aerosols - ii. application to california’s south coast air basin. *Atmospheric Environment*, 31(17) :2695–2715, 1997.

- [58] F Gelbard and J.H Seinfeld. The general dynamics equation for aerosols. *Journal of colloid and Interface Science*, 68(2) :363–382, February 1979.
- [59] J.H Seinfeld. *Dynamics and modelling of reactive systems*, chapter Dynamics of aerosols, pages 225–256. Academic Press, 1980.
- [60] T.E. Ramabhadran, T.W. Peterson, and J.H. Seinfeld. Dynamics of aerosol coagulation and condensation. *AIChE Journal*, 22(5) :840–851, September 1976.
- [61] J.L. Katz and M.D. Donohue. A kinetic approach to homogeneous nucleation theory. *AIChE Journal*, pages 137–153, 1980.
- [62] M. von Smoluchowski. *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 92(129), 1917.
- [63] P.G.J. Van Dongen. Solutions of smoluchowski’s coagulation equation at large clusters sizes. *Physica A*, 145A :15–66, 1987.
- [64] P.G.J. Van Dongen. *Kinetic theory of coagulation*. PhD thesis, université Concordia, 1958.
- [65] N.A. Fuchs. *Mechanics of Aerosols*. Pergamon, N.Y., 1964.
- [66] V.M. Kerminen, L. Pirjola, and M. Kulmala. How significantly does coagulation scavenging limit atmospheric particle production? *Journal of Geophysical Research*, 106(D20) :24119–24125, 2001.
- [67] C. Pilinis and J.H. Seinfeld. Mathematical modeling of the dynamics of multicomponent atmospheric aerosols. *Atmospheric Environment*, 21(4) :943–955, 1987.
- [68] S.E. Schwartz and J.E. Freiberg. Mass-transport limitation to the rate of reaction of gases in liquid droplets : Application to oxidation of so_2 in aqueous solutions. *Atmospheric Environment*, 15(7) :1129–1144, 1981.
- [69] B.E. Poling, J.M. Prausnitz, and J.P. O’connell. *The Properties of Gases and Liquids*. Mc-Graw-Hill, fifth edition, 2001.
- [70] Surface Tension of Nonideal Binary Liquid Mixtures as a Function of Composition. Nath, s. *Journal of Colloid and Interface Science*, 209 :116–122, 1999.
- [71] B. Dahneke. *Theory of Dispersed Multiphase Flow*. Academic press, New York, 1983.
- [72] A. Jaecker-Voirol and P. Mirabel. Heteromolecular nucleation in the sulfuric acid-water system. *Atmos. Environ.*, 23 :2053 :2057, 1989.
- [73] S. Chapman and T.G. Cowling. *The Mathematical theory of non uniform gases*. Cambridge university press, N.Y., 1964.

- [74] M. Kulmala, A. laaksonen, and L. Pirjola. Parameterizations for sulfuric acid/water nucleation rates. *Journal of Geophysical Research*, 103(D7) :8301–8307, April 1998.
- [75] H. Vehkamäki, M. Kulmala, I. Napari, Lehtinen K.E.J., C. Timmreck, M. Noppel, and A. Laaksonen. An improved parameterization for sulfuric acid-water nucleation rates for tropospheric and stratospheric conditions. *Journal of Geophysical Research*, 107(D22) :4622, 2002.
- [76] P. Korhonen, M. Kulmala, A. Laaksonen, Y. Viisanen, R. McGraw, and J.H. Seinfeld. Ternary nucleation of h_2so_4 , nh_3 , and h_2o in the atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 104(D21) :26349–26353, November 1999.
- [77] H. Arstila, P. Korhonen, and M. Kulmala. Ternary nucleation : kinetics and application to water-ammonia-hydrochloric acid system. *Journal of Aerosol Science*, 30 :131–138, 1999.
- [78] I. Napari, M. Noppel, H. Vehkamäki, and M. Kulmala. Parametrization of ternary nucleation rates for h_2so_4 - nh_3 - h_2o vapors. *Journal of Geophysical research*, 107(D19), 2002.
- [79] J.M. Fernández-Díaz, C. González-Pola Muñoz, M.A. Rodríguez Braña, B. Arganza García, and P.J. García Nieto. A modified semi-implicit method to obtain the evolution of an aerosol by coagulation. *Atmospheric Environment*, 34 :4301–4314, March 2000.
- [80] F. Gelbard and J.H. Seinfeld. Numerical solution of the dynamic equation for particulate systems. *Journal of Computational Physics*, 28 :357–375, 1977.
- [81] F. Gelbard, Y. Tambour, and J.H. Seinfeld. Sectional representations for simulating aerosol dynamics. *Journal of colloid and Interface Science*, 76(2) :541–556, August 1980.
- [82] F. Gelbard and J.H. Seinfeld. Simulation of multicomponent aerosol dynamics. *Journal of colloid and Interface Science*, 78(2) :485–501, December 1980.
- [83] D.R. Warren and J.H. Seinfeld. Simulation of aerosol size distribution evolution in systems with simultaneous nucleation, condensation, and coagulation. *Aerosol Science Technology*, 4 :31–43, 1985.
- [84] Y.P. Kim and J.H. Seinfeld. Simulation of multicomponent aerosol condensation by the moving sectional method. *Journal of colloid and Interface Science*, 135(1) :185–199, March 1990.
- [85] D.M. Stratton, J. Gans, and E. Williams. Coagulation algorithms with size binning. *Journal of Computational Physics*, 112 :364–369, 1993.

- [86] M.Z. Jacobson and R.P. Turco. Simulating condensational growth, evaporation and coagulation of aerosols using a combined moving and stationary size grid. *Aerosol Sci. Technol.*, 22 :73 :92, 1995.
- [87] Andreas Bott. A positive definite advection scheme obtained by nonlinear renormalization of the advective fluxes. *Monthly Weather Review*, 117 :1006–1015, May 1989. American Meteorological Society.
- [88] K.V.D. Emde. Solving conservation laws with parabolic and cubic splines. *Monthly weather review*, 120 :482–492, 1992.
- [89] C.J. Walcek and N.M. Aleksic. A simple but accurate mass conservative, peak preserving, mixing ratio bounded advection algorithm with fortran code. *Atmospheric Environment*, 32 :3863–3880, 1998.
- [90] S. Dhaniyala and A.S. Wexler. Numerical schemes to model condensation and evaporation of aerosols. *Atmospheric Environment*, 30(6) :919–928, 1996.
- [91] D. Dabdub and K. Nguyen. Semi-lagrangian flux scheme for the solution of the aerosol condensation/ evaporation equation. *Aerosol Science and Technology*, 36 :407–418, 2002.
- [92] A. Sandu and C.T. Borden. A framework for solving aerosol dynamics. *Applied Numerical Mathematics*, 2003. in print.
- [93] A. Sandu. Discretizing aerosol dynamics with b-splines. Technical report, Michigan Technological University, Houghton, MI 49931, December 2001.
- [94] A.A. Kolodko and W. Wagner. Convergence of a nanbu type method for the smoluchowski equation. *Monte Carlo Methods and Applications*, 3(4) :255–273, 1997.
- [95] H. Babovsky. On a monte carlo scheme for smoluchowski's coagulation equation. *Monte Carlo Methods and Applications*, 5(1) :1–18, 1999.
- [96] A. Eibeck and W. Wagner. Stochastic particle approximations for smoluchowski's coagulation equation. Technical report, Weierstrass-Institut for Applied Analysis and Stochastics, 2000. Preprint No. 585.
- [97] Y. Zhang, C. Seigneur, J.H. Seinfeld, M.Z. Jacobson, and F.S. Binkowski. Simulation of aerosol dynamic : A comparative review of algorithms used in air quality models. *Aerosol Science and Technology*, 31 :487–514, 1999.
- [98] F.S. Binkowski and U. Shankar. The regional particulate matter model : Model description and preliminary results. *Journal of geophysical research*, 100(26) :191–209, december 1995.

- [99] E.R. Whitby and P.H. McMurry. Modal aerosol dynamics modeling. *Aerosol Science and Technology*, 27 :673–688, 1997.
- [100] I.J. Ackermann, H. Hassa, M. Memmesheimerb, A. Ebela, F.S. Binkowski, and U. Shankar. Modal aerosol dynamics model for europe : development and first applications. *Atmospheric Environment*, 32(17) :2981–2999, September 1998.
- [101] K. Sartelet, A. El Aarbaoui, and B. Sportisse. Modal modeling of atmospheric aerosols. Technical Report 2002-12, ENPC-CEREVE, 2002.
- [102] K.T. Whitby. The physical characteristics of sulfur aerosols. *Atmospheric Environment*, 12 :135–159, 1978.
- [103] W.R. Ott. A physical explanation of the lognormality of pollutant concentrations. *Journal Air Waste Manage. Assoc.*, 40 :1378–1383, 1990.
- [104] Z Meng, D Dabdub, and J.H Seinfeld. Size-resolved and chemically resolved model of atmospheric aerosol dynamics. *Journal of Geophysical Research*, 103 :3419–3435, february 1998.
- [105] T.M. Gaydos, B. Koo, S.N. Pandis, and D.P. Chock. Development and application of an efficient moving sectional approach for the solution of the atmospheric aerosol condensation/evaporation equations. *Atmospheric Environment*, 37(23) :3303–3316, July 2003.
- [106] E. Debry, B. Jourdain, and B. Sportisse. Modeling of aerosol dynamics : a stochastic algorithm. In B. Sportisse, editor, *APMS 2001*, Geosciences, pages 308–319. Springer, 2001.
- [107] E. Debry, B. Sportisse, and B. Jourdain. Modelling aerosol dynamics : a stochastic algorithm. In *European Aerosol Conference, 2001*, 2001.
- [108] E. Debry and B. Sportisse. Modélisation de la dynamique des aérosols atmosphériques : un point sur la simulation numérique. In *Actes du 17 ème congrès de l'ASFERA.*, pages 74–80, Décembre 2001. Revue Pollution Atmosphérique. Numero 174, avril 2002, page 215.
- [109] I.J. Ackermann, H. Hass, Memmesheimer M., C. Ziegenbein, and A. Ebel. The parameterization of the sulfate-nitrate-ammonia aerosol system in eurad. *Meteorol.Atmos.Phys.*, 57 :101 :114, 1995.
- [110] S. Tzivion, T.G. Reisin, and Z. Levin. A numerical solution of the kinetic collection equation using high spectral grid resolution : A proposed reference. *Journal of Computational Physics*, 148 :527–544, 1999.
- [111] H. Babovsky. On a simulation scheme for the boltzmann equation. *Mathematical Methods in the Applied Sciences*, 8 :223–233, 1986.

- [112] K. Nanbu. Stochastic solution method of the master equation and the model boltzmann equation. *Mathematical Methods in the Applied Sciences*, 8 :223–233, 1986.
- [113] E.R. Domilovskii, A.A. Lushnikov, and V.N. Piskunov. Monte carlo simulation of coagulation processes. *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Phys. Chem.*, 240(1), 1978.
- [114] B.A. Finlayson. *The Method of Weighted Residuals and Variational Principles*. Academic Press, New York, 1972.
- [115] G. F. Carey and B. A. Finlayson. Orthogonal collocation on finite elements. *Chemical engineering Science*, 30 :587–596, 1975.
- [116] J. V. Villadsen and W. E. Stewart. Solution of boundary-value problems by orthogonal collocation. *Chemical engineering Science*, pages 1483–1501, 1967.
- [117] H.H. Rosenbrock. Some general implicit processes for the numerical solution of differential equations. *Computer j.*, 5 :329–330, 1963.
- [118] Wolfgang Hackbusch. *Integral Equations, Theory and numerical treatment*, chapter Volterra Integral Equations, pages 26–41. ISNM, 1989.
- [119] J.G. Verwer, W.H. Hundsdorfer, and J.G. Blom. Numerical time integration for air pollution models, November 1998.
- [120] B. Sportisse. An analysis of operator splitting techniques in the stiff case. *J. Comp. Phys.*, 161 :140–168, 2000.
- [121] E.J. Spee. *Numerical methods in global transport-chemistry models*. PhD thesis, Univ. Amsterdam, 1998.
- [122] J.G. Verwer, W.H. Hundsdorfer, and J.G. Blom. Numerical time integration for air pollution models. In *Proceedings of the Conference APMS'98*. ENPC-INRIA, October 26-29 1998.
- [123] B. Sportisse, J. Boutahar, E. Debry, D. Quélo, and K. Sartelet. Some tracks in air pollution modeling. *RACSAM*, 96(3) :507–528, novembre 2002.
- [124] S. Dhaniyala and A.S. Wexler. Numerical schemes to model condensation and evaporation of aerosols. *Atmospheric environment*, 30(6) :919–927, 1995.
- [125] B. Koo, T.M. Gaydos, and S.N. Pandis. Evaluation of the equilibrium, dynamic, and hybrid aerosol modeling approaches. *Aerosol Science Technology*, 37 :53–64, 2003.
- [126] K.P. Capaldo, C. Pilinis, and S.N. Pandis. A computationally efficient hybrid approach for dynamic gas/aerosol transfer in air quality models. *Atmospheric Environment*, 34 :3617–3627, 2000.

- [127] S.N. Pandis, A.S. Wexler, and J.H. Seinfeld. Secondary organic aerosol formation and transport -ii. predicting the ambient secondary organic aerosol size distribution. *Atmospheric Environment*, 27A(15) :2403–2416, 1993.
- [128] M. Basset and J.H. Seinfeld. Atmospheric equilibrium model of sulfate and nitrate aerosol. *Atmospheric Environment*, 17 :2237–2252, 1983.
- [129] M. Moya, S.N. Pandis, and M.Z. Jacobson. Is the size distribution of urban aerosols determined by thermodynamic equilibrium? an application to southern california. *Atmospheric Environment*, 36(14) :2349–2365, May 2002.
- [130] B. Koo and S.N. Pandis. Evaluation of the equilibrium, dynamic, and hybrid aerosol modeling approaches. *Aerosol Science and Technology*, 37 :53–64, 2003.
- [131] B. Sportisse and R. Djouad. Reduction of chemical kinetics in air pollution modelling. *J.Comp.Phys.*, 164 :354–376, 2000.
- [132] R. Djouad, B. Sportisse, and N. Audiffren. Reduction of multiphase atmospheric chemistry. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 46 :131–157, 2003.
- [133] C. Pilinis, J.H. Seinfeld, and D. Grosjean. Water content of aerosols. *Atmospheric Environment*, 23(7) :1601–1606, 1989.
- [134] C. Pilinis, K.P. Capaldo, A. Nenes, and S.N. Pandis. Madm - a new multi-component aerosol dynamic model. *Aerosol Science and Technology*, 32 :482–502, 2000.
- [135] Q. Sun and A.S. Wexler. Modeling urban and regional aerosols - condensation and evaporation near acid neutrality. *Atmospheric Environment*, 32(20) :3257–3531, 1998.
- [136] Z. Meng and J.H. Seinfeld. Time scales to achieve atmospheric gas-aerosol equilibrium for volatile species. *Atmospheric Environment*, 30(16) :2889–2900, 1996.
- [137] W.H. Press, W.T. Vetterling, S.A. Teukolsky, and B.P. Flannery. *Numerical recipes in fortran 77*, volume 1. Cambridge University Press, 2001. Second edition.
- [138] H. Byrd, P. Lu, J. Nocedal, and C. Zhu. A limited memory algorithm for bound constrained optimization. *SIAM J. Scientific Computing*, 16(5) :1190–1208, 1995.
- [139] C. Pilinis and J.H. Seinfeld. Development and evaluation of an eulerian photochemical gas-aerosol model. *Atmos.Environ.*, 22 :1985 :2001, 1988.

- [140] A.S. Wexler and J.H. Seinfeld. The distribution of ammonium salts among a size and composition dispersed aerosol. *Atmospheric Environment*, 24A(5) :1231–1246, 1990.
- [141] K. Fahey, H. Foudhil, and B. Sportisse. Coupling the siream model to polair3d, preliminary results. Technical Report 26, Laboratoire CEREA, commun ENPC & EdF, 2004.
- [142] Tommbette Marilyne. *Modélisation, validation et couplage à la turbulence des aérosols à l'échelle régionale*. PhD thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- [143] J. Boutahar. *Méthodes de réduction et de propagation d'incertitudes : Application à un modèle de Chimie-Transport pour la modélisation et la simulation des impacts*. PhD thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2004.
- [144] J.F. Vinuesa and J. Vilà-Guerau de Arellano. Introducing effective reaction rates to account for the inefficient mixing of the convective boundary layer. *Atmospheric Environment*, 39(3) :445–461, january 2005.
- [145] F. Yu and R.P. Turco. Ultrafine aerosol via non-mediated nucleation. *Geophysical Research letters*, 27(6) :883–886, 2000.

Index

- équilibre
 - global, 275
- équilibre global, 21
- équilibre local, 21
- activation, 13, 30, 32
- bilan radiatif, 13
- CCN, 30
- chimie, 10–13, 31, 32, 38, 48, 49, 52, 54, 77, 79, 106, 248, 249, 252–254, 276, 277
- conditions aux limites, 11, 72, 89, 148, 154
- COSV, 10
- couplage, 10, 14, 90, 99, 108, 161, 207, 274, 277
- COV, 10
- CTM, 10, 22, 32
- dépôt sec, 11, 33
- diamètre équivalent, 18
- diffusion, 45, 46, 55, 68, 78–82, 263
 - brownienne, 55
 - de Mie, 20
 - de Rayleigh, 20
 - numérique, 108, 109, 117, 168, 188, 190, 196, 224, 274, 276
 - turbulente, 11, 34
- EMEP, 20, 28
- eulérien, 14, 48, 108, 188–190, 196, 274
- gouttes, 11–13
 - nuage, 11–13
 - pluie, 11, 12
- instabilités, 10, 146, 147, 164, 259, 274
- isotropie, 22–25, 120, 220, 223, 226, 235, 246, 256, 264, 275
- lagrangien, 108, 188, 189, 194–197, 199, 224, 274
 - boîte, 199, 200, 203, 265–267, 269
 - ponctuel, 198
 - semi, 188, 191–193
- lessivage humide, 11, 36
- logarithme, 109, 112–114, 142, 146, 153, 164, 170, 172, 173, 185, 196, 223, 224, 265, 286–288
- LWC, 27, 28, 252, 256, 259
- mélange
 - externe, 36, 37, 47–50, 52, 53, 276, 277
 - interne, 36, 37, 48, 50, 52, 53, 276, 277
- métastable, 24
- madm, 257, 259, 260, 263, 264
- particule de carbone, 13, 18, 37, 276
- polymérisation, 13, 32, 276
- raideur, 11, 214, 259, 274, 275

redistribution, 188, 189, 203, 219,
235–237, 268, 270

reduction, 218, 219, 230, 242, 246,
251, 274, 275

SOA, 28, 32

temps caractéristiques, 11, 92, 95,
107, 161, 163, 249, 250,
259, 271

thermodynamique, 20–24, 27, 75,
76, 80, 81, 106, 107, 150,
204, 206, 207, 248, 251,
253, 255, 256, 261, 262,
266, 275

Résumé

Des modèles de chimie-transport permettent le suivi réaliste des polluants en phase gazeuse dans l'atmosphère. Cependant la pollution atmosphérique se trouve aussi sous forme de fines particules en suspension, les aérosols, qui interagissent avec la phase gazeuse, le rayonnement solaire, et possèdent une dynamique propre.

Cette thèse a pour objet la modélisation et la simulation numérique de l'Equation Générale de la Dynamique des aérosols (GDE). La partie I traite de quelques points théoriques de la modélisation des aérosols. La partie II est consacrée à l'élaboration du module d'aérosols résolu en taille (*SIREAM*). Dans la partie III on effectue la réduction du modèle en vue de son utilisation dans un modèle de dispersion tel que *POLAIR3D*.

Plusieurs points de modélisation restent encore largement ouverts : la partie organique des aérosols, le mélange externe, le couplage à la turbulence, et les nano-particules.

Mots clés : aérosols atmosphériques, distribution en taille (PSD), composition chimique (inorganique/organique), équilibre local/global, modèles thermodynamiques, Isorropia, coagulation brownienne, condensation/évaporation, nucléation, Equation Générale de la Dynamique (GDE), représentation discrète/continue, modèles de mélange interne/externe, solutions analytiques, méthodes stochastiques, solution de référence, mass flow algorithm (MFA), formulations variationnelles, couplage, découplage, méthodes sectionnelles, size binning, méthodes eulériennes/lagrangiennes, redistribution sur une grille fixe, systèmes lents/rapides, réduction, méthode bulk-equilibrium, méthodes d'équilibres résolues en taille, SIze REsolved Aerosol Model (SIREAM).

Abstract

Chemical-transport models are now able to describe in a realistic way gaseous pollutants behavior in the atmosphere. Nevertheless atmospheric pollution also exists as fine suspended particles, called aerosols, which interact with gaseous phase, solar radiation, and have their own dynamic behavior.

The goal of this thesis is the modelization and numerical simulation of the General Dynamic Equation of aerosols (GDE). Part I deals with some theoretical aspects of aerosol modelization. Part II is dedicated to the building of one size resolved aerosol model (*SIREAM*). In part III we perform the reduction of this model in order to use it in dispersion models as *POLAIR3D*.

Several modelization issues are still opened : organic aerosol matter, externaly mixed aerosols, coupling with turbulent mixing, and nano-particles.

Keywords : atmospheric aerosols, particle size distribution (PSD), chemical composition (inorganic/organic), local/global equilibrium, thermodynamic models, Isorropia, brownian coagulation, condensation/evaporation, nucleation, General Dynamic Equation (GDE), discrete/continuous representation, internally/externally mixed models, analytical solutions, stochastic methods, reference solution, mass flow algorithm (MFA), weighted residuals methods, coupling, splitting, sectional methods, size binning, eulorian/lagrangian methods, redistribution on a fix grid, slow/fast systems, reduction, bulk-equilibrium method, size-resolved equilibrium methods, SIze REsolved Aerosol Model (SIREAM).