



Thèse de doctorat de l'École nationale des ponts et chaussées

Présentée et soutenue publiquement le 16 novembre 2007 par

Marilyne TOMBETTE

pour l'obtention du diplôme de docteur
de l'École nationale des ponts et chaussées

Spécialité : sciences et techniques de l'environnement

Modélisation des aérosols et de leurs propriétés optiques sur l'Europe et l'Ile de France : validation, sensibilité et assimilation de données

Jury composé de

D ^r Matthias Beekmann	Université Paris 12 et CNRS	rapporteur
P ^r Robert Rosset	Université P. Sabatier et CNRS	rapporteur
D ^r Cornelius Cuvelier	European Commission, JRC-IES	examinateur
D ^r Olivier Boucher	MetOffice	examinateur et président
D ^r Patrick Chazette	CEA et CNRS	directeur de thèse
D ^r Bruno Sportisse	ENPC	co-directeur de thèse

Remerciements

Je remercie d'abord la région Île-de-France et l'École Nationale des Ponts et Chaussées pour avoir financé ma thèse.

Mes premiers remerciements vont à Bruno Sportisse, pour m'avoir proposé ce sujet de thèse, pour sa disponibilité (grande même s'il vous dira le contraire et malgré sa qualité de directeur de laboratoire), et enfin pour ses conseils en matière scientifique et autre (latex, mon avenir...).

Un énorme merci à Patrick Chazette, qui a accepté de devenir le directeur d'une thèse en modélisation. Les nombreuses discussions scientifiques que nous avons eues ont beaucoup fait avancer mes recherches ; notamment la partie sur l'optique des aérosols n'aurait pas été ce qu'elle est sans sa vision éclairée.

Je remercie très chaleureusement tous les membres de mon jury qui ont fait le déplacement un jour de grève à Paris : Robert Rosset, Matthias Beekmann, Kees Cuvelier et Olivier Boucher. La reconnaissance de mon travail qu'ils ont apportée et leurs commentaires avant et après la soutenance sont la meilleure récompense que l'on puisse avoir après ces trois années.

J'ai beaucoup apprécié travailler au CERE. Tout d'abord parce que cela m'a permis de travailler en équipe, et je remercie l'« équipe aérosols » (Karine, Yelva et Edouard) pour les aspects validation et sensibilité, ainsi que Vivien pour la prévision d'ensemble et l'assimilation de données. Pour plein d'autres aspects indispensables et pour son amitié, je tiens à dire un grand merci à Denis. Pour tous les détails administratifs et pour leur bonne humeur, je remercie Karine Barrès et Véronique Dehlinger. Enfin, c'était avec un grand plaisir que j'ai cotoyé, à la salle de vie entre autres lieux, ceux qui ont partagé mon bureau (Kathleen, Nikki, Fanny, Victor), ou ma fin de thèse (Manu et Solen de la bande des trois), ou plus généralement le couloir (Bastien, Irène, Maya, Monika).

Last but not least, celui que j'ai oublié de citer le jour de ma soutenance mais qui a été très important ces dernières années et qui en connaît désormais beaucoup plus sur les aérosols que la moyenne des français, je remercie Julien.

Résumé en français

Les aérosols constituent un enjeu important pour l'étude de l'atmosphère. En effet, ils ont des conséquences sanitaires néfastes, modifient la visibilité et ont sur le bilan radiatif des effets directs (absorption/réfraction de la lumière), semi-directs (modification du profil vertical de température) et indirects (impact sur la formation des nuages en tant que noyaux de condensation). Leur modélisation est particulièrement complexe, aussi bien physiquement que numériquement.

L'objectif de cette thèse est d'évaluer les performances et les limitations des systèmes de modélisation des aérosols aux échelles régionales et continentales. Quelle est la robustesse des modèles et des évaluations des performances des modèles par comparaison avec des données mesurées ? Quel peut être l'apport des systèmes d'assimilation de données ?

Une première partie porte sur l'évaluation d'un modèle d'aérosols résolu en taille au sein de la plateforme Polyphemus sur des cas régionaux (Europe et Île-de-France) pour plusieurs bases de données. Les indicateurs sont les masses totales (comme les PM_{10} , particules de diamètre inférieur à $10\ \mu m$), la composition chimique et la granulométrie. Les sorties du modèle ont été adaptées afin de pouvoir être comparées à des données optiques (épaisseur optique, coefficient d'extinction) issues de photomètres ou de lidars. Une deuxième partie du travail de thèse a consisté à étudier la sensibilité du modèle à différentes paramétrisations physiques et méthodes numériques. Sur cette base, les méthodes de prévision d'ensemble pour les aérosols donnent des résultats préliminaires encourageants. Une dernière partie étudie l'apport éventuel d'un système d'assimilation de données. La méthode d'interpolation optimale a ainsi été utilisée afin d'assimiler des données de PM_{10} au sol. L'impact de l'assimilation sur les résultats en prévision a été évalué.

Résumé en anglais

Aerosols are a key component for studying the atmospheric composition. Actually, they have harmful sanitary consequences, modify the visibility and impact the radiative balance with a direct effect (absorption/scattering of light), a semi-direct effect (change of the temperature vertical profile) and an indirect effect (acting as cloud condensation nuclei). Aerosol modeling is a challenging issue, both at the physical and numerical levels.

The objective of the PhD work is to evaluate the performances and the limitations of aerosol modeling systems at regional and continental scales. What is the robustness of the models and the comparisons with measured data? What could be the contribution of data assimilation methods?

In a first part, a size-resolved aerosol model embedded in the Polyphemus platform is evaluated through a few regional cases (Europe and Île-de-France) and for a few databases. The indicators are the PM_{10} (particles with a diameter lower than $10\text{ }\mu\text{m}$), chemical composition and granulometry. The model outputs have also been extended in order to enable comparisons with optical data (optical thickness, extinction coefficient) measured by photometers or lidars. A second part investigates the sensitivity of the aerosol model with respect to physical parametrizations and numerical methods. This sensitivity analysis is the preliminary step before the use of ensemble method for aerosol forecasts, which appears to be a promising approach. A last part deals with the possible improvement induced by with a data assimilation system. The optimal interpolation method has then been implemented to assimilate PM_{10} data at ground level. The impact of data assimilation for forecast is also evaluated.

Table des matières

Introduction générale	13
Aérosols et pollution atmosphérique	13
Description	13
Rôle et processus	14
Enjeux	16
Modélisation de l’atmosphère et de sa composition	18
Utilisation des modèles	18
État de l’art des CTM	20
Particularités du traitement des aérosols	21
Objectifs et plan de la thèse	22
Objectifs	22
Plan de la thèse	23
 1 Modélisation des aérosols atmosphériques	 27
1.1 Généralités sur les aérosols	30
1.1.1 Définition	30
1.1.2 Sources	30
1.1.3 Composition chimique	31
1.1.4 Granulométrie	33
1.1.5 Répartition sur le globe	34
1.1.6 Distribution verticale	34
1.1.7 Impact des aérosols sur la santé	34
1.1.8 Propriétés radiatives des aérosols	37
1.2 Modélisation 0D	38
1.2.1 Dynamique	38
1.2.1.1 Notations	38
1.2.1.2 Processus en jeu	39
1.2.1.3 Équation générale de la dynamique des aérosols (GDE)	41
1.2.2 Les principales paramétrisations utilisées	42
1.2.2.1 Coagulation	42
1.2.2.2 Condensation/évaporation	43
1.2.2.3 Nucléation	45
1.2.2.4 Chimie en phase aqueuse	46
1.2.2.5 Formation des Composés Organiques Semi-Volatils	51
1.2.2.6 Réactions hétérogènes	55

1.2.3	Le modèle SIREAM (SIze REsolved Model)	56
1.2.3.1	Quelques spécificités du modèle résolu	56
1.2.3.2	Simulation numérique	61
1.2.3.3	Traitement des processus de condensation/évaporation	65
1.2.4	Mélange	69
1.2.4.1	Mélange interne et externe (<i>internal/external mixing</i>)	69
1.2.4.2	Particule mélangée intérieurement (<i>internally mixed</i>)	69
1.3	Modélisation 3D : couplage à un modèle de Chimie-Transport	74
1.3.1	Description d'un modèle de Chimie-Transport	74
1.3.2	Paramétrisation du contenu en eau liquide des aérosols	75
1.3.3	Sédimentation gravitationnelle	76
1.3.4	Lessivage humide des aérosols : <i>below-cloud</i>	77
1.3.5	Lessivage humide des aérosols : <i>in-cloud</i>	79
1.3.6	Lessivage humide d'un brouillard	81
1.3.7	Dépôt sec	81
1.3.7.1	Modélisation des flux	81
1.3.7.2	Modèle théorique pour la vitesse de dépôt sec	81
1.3.8	Émissions	83
1.3.8.1	Émissions anthropiques	83
1.3.8.2	Sel de mer	83
1.3.9	Conclusion	87
2	Validation au sol	91
2.1	Simulation à l'échelle européenne	93
2.2	Paris : Simulation sur plusieurs mois pour les gaz et les particules.	97
2.2.1	Configuration	97
2.2.2	Résultats	99
2.2.2.1	Comparaisons modèle-mesures pour les PM ₁₀ et les PM _{2.5}	99
2.2.2.2	Impacts sur les gaz	100
2.2.3	Conclusion	106
2.3	Expérience LISAIR : données chimiques et granulométriques	106
2.3.1	Description de l'expérience	106
2.3.2	Configuration du modèle	108
2.3.3	Résultats	110
2.3.3.1	Comparaison à des données horaires	110
2.3.3.2	Comparaison à des mesures sur filtres.	111
2.3.4	Conclusion	124
3	Comparaison à des données optiques et radiatives	125
3.1	Simulation of aerosol optical properties over Europe with a 3D size-resolved aerosol model : comparisons with AERONET data	127
3.1.1	Introduction	127
3.1.2	Computation of aerosol optical properties	128
3.1.2.1	General equations	128
3.1.2.2	Computation of the dry ACRI	130

3.1.2.3	RH effect	133
3.1.2.4	AOT and SSA	134
3.1.3	Instrumental set up : AERONET data	135
3.1.4	General configuration	136
3.1.5	Results and discussion	137
3.1.5.1	Aerosol Optical Thickness	137
3.1.5.2	Single Scattering Albedo	140
3.1.6	Discussion and sensitivity study of aerosol optical properties . .	143
3.1.7	Conclusion and perspectives	146
3.2	Le LIDAR et l'expérience LISAIR	147
3.2.1	Description du lidar	147
3.2.2	Description de la simulation	148
3.2.3	Résultats	148
3.3	Conclusion	148
4	Étude de sensibilité et prévision d'ensemble	151
4.1	Description de la simulation de référence et des simulations de sensibilité	154
4.1.1	Paramétrisations du modèle	155
4.1.2	Numérique	159
4.1.3	Sous-modèle	160
4.2	Indicateurs de sortie et distance entre deux simulations	161
4.2.1	Indicateurs de sortie	161
4.2.2	Distance entre deux simulations	165
4.3	Résultats	165
4.3.1	Influence au niveau du sol	166
4.3.2	Impacts sur la verticale	176
4.3.3	Récapitulatif	181
4.4	Essais préliminaires de prévision d'ensemble	182
4.4.1	Principe	182
4.4.2	Résultats	184
4.5	Conclusions	186
5	Assimilation de données pour les aérosols	189
5.1	Généralités	191
5.2	Méthode d'AD de PM ₁₀	193
5.2.1	Formalisme mathématique	193
5.2.2	Redistribution	195
5.2.3	Méthode d'interpolation optimale	195
5.3	Validation croisée	195
5.3.1	Description des données	197
5.3.2	Description des simulations	198
5.3.3	AirBase	199
5.3.4	EMEP	203
5.3.5	Discussions autour de l'AOT	203
5.4	Prévision en mode opérationnel	204

5.4.1	Description des simulations	204
5.4.2	Résultats	207
5.4.3	Conclusion	208
5.5	Impacts de l'AD en temps et en espace	209
5.5.1	Description des simulations	209
5.5.2	Résultats	210
5.6	Assimilation de PM ₁₀ et des gaz précurseurs (NO ₂ et SO ₂)	216
5.6.1	Description des simulations	216
5.6.2	Validation croisée - comparaison avec les simulations précédentes	216
5.7	Conclusion	217
Conclusion et Perspectives		221
A Mélange externe : équations		225
A.1	Coagulation	225
A.2	Condensation/évaporation	231
A.3	Nucléation	232
A.4	Transport et GDE	232
B Validation sur l'Europe		235
B.1	Configuration	236
B.2	Réseaux de mesures	238
B.3	Résultats et comparaison avec d'autres modèles	240
B.3.1	Indicateurs statistiques	240
B.3.2	Distribution spatiale	240
B.3.3	Statistiques de moyennes annuelles	243
B.3.4	Objectifs et critères de performance	245
B.3.5	Variations mensuelles	247
B.4	Discussion	249
C Statistiques : définitions		253

Introduction générale

Aérosols et pollution atmosphérique

Description

Un aérosol est une particule solide ou liquide en suspension dans l'air ou dans un gaz. Pour l'atmosphère, on exclut de cette définition les nuages et le brouillard. Les aérosols existent naturellement dans l'atmosphère. Ils sont issus, par exemple, de l'érosion des roches, des éruptions volcaniques, de l'entraînement de grains de sable par le vent, de l'éclatement des bulles créées par les vagues à la surface des océans, etc. Ils peuvent aussi être d'origine anthropique. Le trafic routier est l'une des principales sources mises en cause lorsque l'on parle de pollution atmosphérique particulaire. Certaines industries peuvent aussi émettre une grande quantité de particules, notamment dans le secteur de l'énergie (centrales à charbon).

La taille des aérosols peut varier de quelques nanomètres à une dizaine de micromètres. Les aérosols « grossiers » (de diamètre supérieur à $2.5\ \mu\text{m}$) sont essentiellement d'origine naturelle, l'homme étant responsable de l'ajout dans l'atmosphère de particules plus fines. Leur concentration en milieu rural est de l'ordre de 1 ou $2\ \mu\text{g m}^{-3}$. À Paris la moyenne est plutôt de $20\ \mu\text{g m}^{-3}$ tandis que dans une ville très polluée comme Mexico City, la moyenne est de $70\ \mu\text{g m}^{-3}$ (Brauer et al. [2001]). Les concentrations peuvent atteindre plusieurs centaines de $\mu\text{g m}^{-3}$ près des sources.

Notre connaissance des aérosols atmosphériques et des processus chimiques et physiques auxquels ils participent est encore très incomplète, contrairement à la phase gazeuse. En effet, la phase particulaire est bien plus complexe car elle nécessite une description de son état (liquide ou solide), de son mélange (externe, interne), de sa composition chimique (primaires, organiques et inorganiques), de sa granulométrie (nombre, masse et taille) et de sa géométrie (sphérique ou autre).

De par leur origine, leur formation et leur évolution dans l'atmosphère, les aérosols sont très différents. La figure 1 présente un aérosol au microscope électronique, où l'on peut observer de fines particules de suie imbriquées dans une plus grande particule contenant essentiellement du sulfate et du nitrate. Il paraît alors difficile de décrire cet aérosol, d'autant qu'il existe une incertitude quant à sa forme dans l'atmosphère du fait des artefacts de mesures : en effet, les aérosols sont instables et asséchés quand on

les soumet au microscope électronique, et il est probable que l'aérosol observé n'est pas l'aérosol réel.

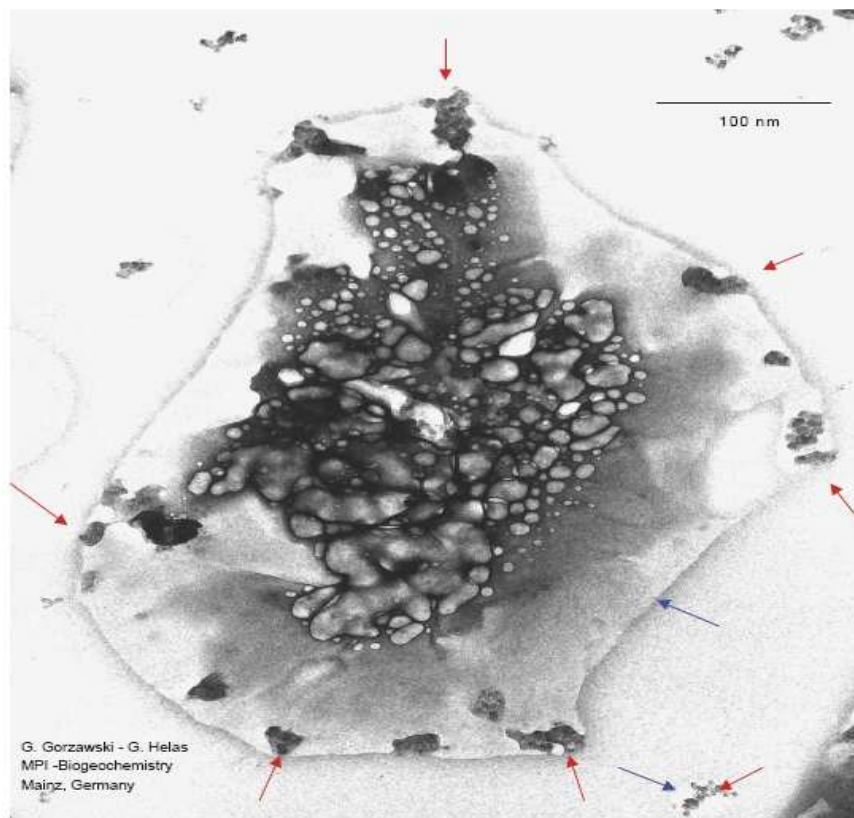


FIG. 1 – Image au microscope électronique d'un aérosol constitué de particules de suie (flèches) dans une particule de sulfate et de nitrate. Crédit : G. Gorzawski et G. Helas (Max Planck Institute).

Rôle et processus

Contrairement aux gaz, du fait de leur poids, les aérosols les plus grossiers (au-delà de $10\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre) sont sensibles à la gravité (sédimentation gravitationnelle). Ils résident essentiellement dans la couche limite atmosphérique, ont un temps de résidence dans l'atmosphère de quelques jours, sont transportés sur de courtes distances (à l'échelle planétaire), et ont une hauteur d'échelle (la hauteur caractéristique de la décroissance exponentielle de leur profil vertical) de l'ordre de quelques kilomètres. On trouve donc les concentrations les plus importantes au sol, en contact avec les écosystèmes terrestres.

Les aérosols naturels et anthropiques émis dans l'atmosphère subissent des transformations, notamment la condensation des espèces gazeuses semi-volatils. La condensation de l'acide sulfurique (H_2SO_4), de l'acide nitrique (HNO_3) et, à moindre échelle, la

dissolution du gaz carbonique (CO_2) dans les gouttes d'eau condensées sur les aérosols peuvent diminuer fortement le pH des aérosols. Ils sont alors lessivés sous forme de *pluies acides*, qui peuvent avoir des effets négatifs pour la flore et le bâti.

Certaines réactions chimiques (que l'on désigne comme *hétérogènes*) sont catalysées à la surface des aérosols. Ces réactions impliquent des espèces précurseurs de l'ozone (NO_2 et NO_3) et ont donc une influence sur sa concentration.

De plus, les aérosols réfléchissent ou absorbent la lumière selon leur taille, leur composition et la longueur d'onde du rayon incident. Ils vont donc modifier les propriétés radiatives de l'atmosphère et avoir un effet sur la température. Cela fournit par ailleurs un moyen de les mesurer (par exemple avec un lidar). D'après le tableau 1, un aérosol de sulfate va refroidir l'atmosphère en diffusant le rayonnement solaire, tandis que des aérosols carbonés vont au contraire la réchauffer en absorbant le rayonnement solaire de jour et le rayonnement infrarouge terrestre de jour et de nuit. Pour les aérosols désertiques, on ne peut pas conclure car ils diffusent de jour et absorbent la nuit. Ces propriétés vont aussi avoir un effet dynamique. En effet, en changeant le profil de température sur la verticale, les aérosols vont modifier la circulation atmosphérique.

aérosol	rayonnement solaire	rayonnement infrarouge
sulfate	diffusion	-
suie	absorption	absorption
désertique	diffusion	absorption

TAB. 1 – Comportement radiatif des aérosols en fonction de leur composition pour les rayonnements solaire et tellurique (infrarouge).

Un effet direct de l'extinction (absorption et diffusion) des rayons solaires incidents par les aérosols est la réduction de la visibilité. En grand nombre, les aérosols forment une sorte de brume particulaire, visible à l'œil nu (voir figure 2).

Les aérosols, en donnant à la vapeur d'eau une surface pour condenser, pilotent également la formation des nuages. L'augmentation du nombre de petits aérosols peut avoir plusieurs effets sur la couverture nuageuse et donc sur le climat (d'après Lohmann et Feichter [2005]) :

- plus les gouttelettes sont petites et nombreuses, plus elles réfléchissent le rayonnement solaire. Le rayonnement solaire incident à la surface est donc diminué, réduisant ainsi l'évaporation à la surface des océans et la vapeur d'eau disponible pour la formation des nuages ;
- des gouttelettes plus petites diminuent l'efficacité de précipitation et donc augmentent la durée de vie des nuages. Cet effet participe au questionnement sur les ressources en eau potable dans certaines régions du globe comme le Sahel (campagne AMMA, *African Monsoon Multidisciplinary Analysis*) ;
- l'absorption du rayonnement solaire par la suie peut causer l'évaporation de l'eau à la surface des particules.

Ces effets sont parfois contradictoires et l'impact sur le bilan radiatif terrestre est difficile à quantifier.



FIG. 2 – Diminution de la visibilité du fait de la pollution particulaire. À gauche : un ciel clair (17 juin 2004, $\text{PM}_{10}=20 \mu\text{g m}^{-3}$). À droite : un épisode de pollution particulaire (9 juin 2004, $\text{PM}_{10}=80 \mu\text{g m}^{-3}$). PM_{10} désigne les particules dont le rayon est, en première approximation, inférieur ou égal à $10 \mu\text{m}$. Crédit : Airparif et Sportisse [2007a].

Enjeux

De par les nombreux processus qu'ils mettent en jeu, les aérosols sont devenus un important sujet de préoccupation.

Tout d'abord, les impacts les plus directs sont les impacts sanitaires. Les aérosols inhalés semblent augmenter les cas de maladies respiratoires chroniques, les maladies cardio-vasculaires et les risques de cancer.

Les aérosols ont aussi un impact sur l'activité économique. L'interaction entre le dioxyde de soufre (SO_2), les particules et l'humidité conduit au noircissement des façades des bâtiments, entraînant des coûts de rénovation (notamment pour les monuments historiques) importants. Les attaques acides dues au dépôt sec des particules peuvent aussi endommager le bâti. Enfin, ils prennent une part importante dans le débat sur les carburants agricoles, qui rejettent plus de composés organiques volatils (COV) susceptibles de condenser sur les particules (Jacobson et al. [2004]).

Les effets radiatifs des aérosols mènent au débat sur le réchauffement climatique. En effet, l'un des objectifs du Groupement Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat (GIEC) est d'estimer le forçage radiatif global dû aux émissions anthropiques, pour pouvoir estimer l'impact sur le climat. La figure 3, issue du dernier rapport du GIEC, montre les estimations et l'incertitude de ce forçage selon les espèces et les processus qui y participent (gaz à effets de serre, aérosols, nuages, changement de la valeur de l'albédo). Il est désormais admis que l'activité anthropique génère un réchauffement global, puisque le forçage radiatif est estimé au total à 1.6 W m^{-2} en moyenne. Cependant, cette valeur est nuancée par les fortes incertitudes dues aux

effets directs et indirects (via les nuages) des aérosols.

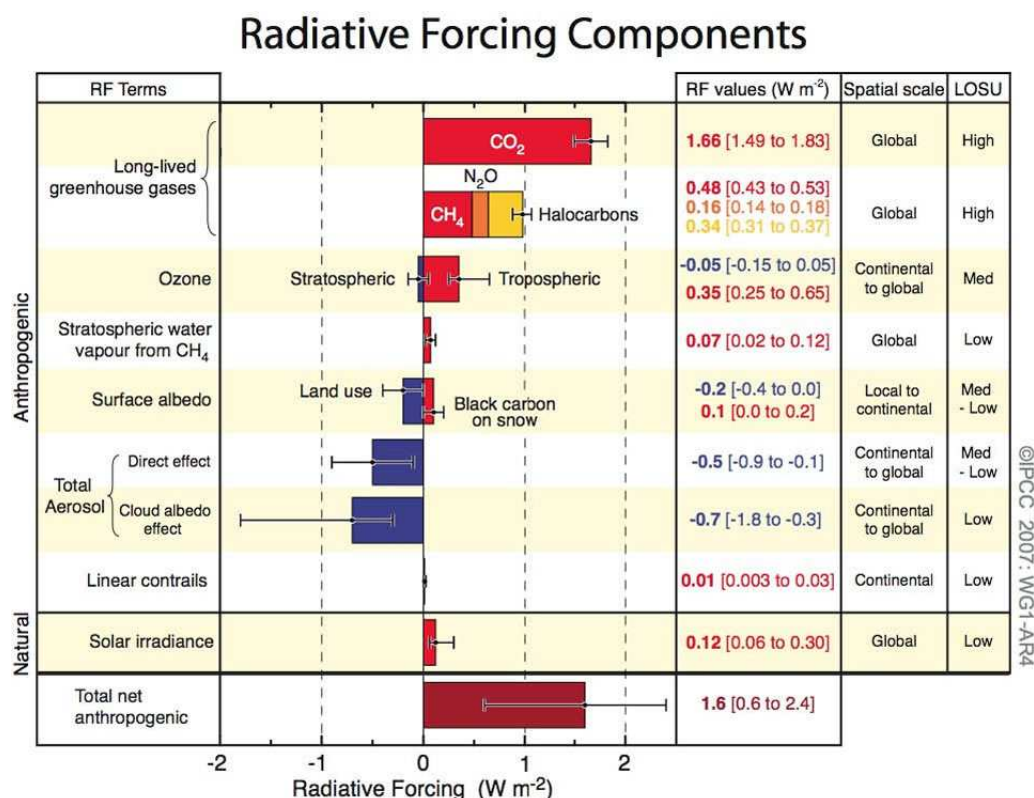


FIG. 3 – Contributions anthropiques et naturelles au forçage radiatif net d'après le résumé pour les décideurs politiques 2007 (disponible sur le site web du GIEC [http ://www.ipcc.ch/SPM2feb07](http://www.ipcc.ch/SPM2feb07)).

Afin de prendre en compte les effets des aérosols et d'en limiter les émissions, les pouvoirs publics nationaux et internationaux établissent des normes, qui évoluent selon les découvertes scientifiques.

Les normes actuelles portent sur des valeurs de concentrations massiques pour des particules dont le diamètre aérodynamique est inférieur à $10 \mu m$ (PM_{10}), mais les agences de protection de l'environnement se tournent vers des indicateurs plus précis. Actuellement les directives européennes définissent une moyenne annuelle critique de $40 \mu g m^{-3}$ et un maximum de 35 dépassements de $50 \mu g m^{-3}$ en moyenne journalière pour les PM_{10} . Ces critères passeront en 2010 à une moyenne annuelle à ne pas dépasser de $20 \mu g m^{-3}$ et moins de 7 jours de dépassement du seuil de $50 \mu g m^{-3}$. Le programme *Clean Air For Europe* (CAFE) a l'ambition de donner de nouvelles normes pour 2015 portant sur les $PM_{2.5}$ (particules de diamètre inférieur à $2.5 \mu m$, estimées entre 7 et $10 \mu g m^{-3}$ en moyenne annuelle) et de fixer de nouveaux seuils pour les PM_{10} en 2010. En effet, dans le rapport COM [2005], les investigateurs du programme CAFE estiment que « les $PM_{2.5}$ présentes dans l'atmosphère raccourcissent actuellement l'espérance de vie statistique dans l'Union européenne de plus de 8 mois ».

Aux États-Unis, l'EPA (*Environmental Protection Agency*) préconise des critères

équivalents, mais s'intéresse aussi aux pluies acides, et donc possède des critères sur la composition des aérosols. De plus, certaines villes des États-Unis (Phoenix, Denver, Lake Tahoe et l'état du Vermont) et les parcs nationaux s'intéressent à la visibilité. La visibilité est définie comme étant la distance maximale de laquelle un observateur peut voir un objet noir sur la ligne d'horizon. Cette distance s'obtient à partir de la notion de contraste visuel, noté C_v , qui est la différence entre l'intensité (la radiance) de l'objet et celle du milieu. C_v est fonction de la distance à l'objet, et la visibilité est définie comme un seuil critique du contraste visuel, la distance associée étant résolue facilement. La plage accordée est de 40 à 60 km (EPA/600/P-99/002bF [2004]). Ces considérations ont d'abord été importantes en milieu rural, mais le deviennent de plus en plus en milieu urbain. S'intéresser à la visibilité implique de s'intéresser finement à la fois à la composition et à la taille des aérosols.

Récemment, la polémique lancée par Écologie Sans Frontières (ESF ¹) le 7 juin 2007 suite à une étude faite par le cabinet indépendant Horizons, a lancé un débat à Paris sur la possible insuffisance des moyens de mesures des polluants et sur la pertinence de l'indicateur de pollution ATMO utilisé pour les alertes. Notamment, certains polluants fortement nocifs ne seraient pas pris en compte lors des alertes à la pollution : il est question des polluants organiques persistants (POP), des COV et des PM_{2.5}. De plus, les reproches faits incluent une mauvaise représentation spatiale des polluants, due au biais induit par les choix des emplacements des stations de mesures, jugés non représentatifs de la pollution subie par la population.

Modélisation de l'atmosphère et de sa composition

Utilisation des modèles

Afin de pouvoir répondre aux questions que soulèvent les problématiques exposées ci-dessus, on dispose de plusieurs solutions, dont la modélisation fait partie. Un modèle est défini comme un²

« système physique, mathématique ou logique représentant les structures essentielles d'une réalité et capable à son niveau d'en expliquer ou d'en reproduire dynamiquement le fonctionnement ».

Les modèles sont un outil puissant car ils sont financièrement peu coûteux (en comparaison de moyens de mesures), même s'ils demandent, en plus de la puissance de calcul, des moyens de stockage et du personnel pour le maintenir. Dans certains cas, comme pour les études de scénarios de réduction d'émissions, ils sont incontournables. On peut aussi envisager une chaîne de modèles, en couplant un modèle atmosphérique avec un modèle d'impact sanitaire ou un modèle de calcul radiatif.

Les modèles sont utilisés aussi bien de manière opérationnelle pour la prévision ou pour les études d'impact, qu'en recherche pour les études de processus.

¹<http://ecologienofrontiere.free.fr/index7.html>

²issu du Trésor de la Langue Française Informatisé <http://atilf.atilf.fr/tlf.htm>, œuvre conjointe CNRS - Université de Nancy 2.

1. La prévision.

La prévision en météorologie correspond à la prédiction de l'état de l'atmosphère aux temps futurs à partir de la connaissance de l'état dans le présent et dans le passé. Avant l'utilisation des ordinateurs, les prévisions météorologiques étaient effectuées à partir des cartes et des données d'observations (cyclones, anticyclones, températures), de leur rapprochement avec des situations connues dans le passé et de l'expertise des analystes prévisionnistes. Aujourd'hui, les principaux outils pour la prévision sont les modèles, où les conditions initiales sont réactualisées à partir d'observations.

2. Études d'impact et de scénarios.

Une fois que l'on sait estimer la capacité du modèle à représenter la réalité, on peut envisager de lui faire calculer des états qui ne sont pas l'état réel, mais celui qu'il y aurait en changeant un paramètre que l'on souhaite tester. Ceci est très important en matière de qualité de l'air, puisqu'il est très souvent souhaitable de connaître l'impact quantitatif d'un scénario de réduction d'émissions.

3. Études de processus.

La modélisation peut aussi permettre d'évaluer et de comprendre de nouveaux processus physiques. En effet, les difficultés que peut rencontrer un modèle à reproduire les observations peuvent être dues à des lacunes dans la description physique.

Selon les applications, on étudie et modélise l'atmosphère selon plusieurs échelles, macro- ou microscopiques. Principalement, on distingue les trois échelles suivantes :

- l'échelle globale, où l'on modélise la planète entière. L'atmosphère est dans un tel modèle considérée comme « fermée » dans le sens où une masse d'air ne peut s'échapper du domaine. La taille des mailles est typiquement de quelques centaines de kilomètres.
- la méso-échelle qui correspond à l'échelle régionale ou continentale. On parle alors de modèle à *aire limitée*. L'atmosphère y est alors « ouverte » et des conditions aux limites sont nécessaires. La taille horizontale des mailles peut varier de un à quelques dizaines de kilomètres.
- la petite échelle, où l'on modélise à l'échelle du bâtiment ou de la rue. La longueur typique des mailles à cette échelle est de l'ordre de quelques dizaines de mètres.

Les modèles utilisés à ces différentes échelles constituent des domaines de recherche très différents. En effet, ils ne considèrent pas les mêmes phénomènes ni les mêmes processus physiques, dont l'influence dépend de l'échelle. Par exemple, un modèle global a besoin de considérer la force de Coriolis, tandis qu'un modèle de petite échelle devra modéliser finement la turbulence. Autour de ces modèles gravitent différentes communautés, qui échangent pour les conditions aux limites (de la plus grande vers la plus petite échelle) ou pour établir des paramétrisations que l'on appelle « sous-maille », c'est-à-dire des descriptions à plus grande échelle d'un phénomène complexe qui se produit à petite échelle.

On a vu que les processus liés aux aérosols atmosphériques sont très complexes, et nécessitent des descriptions complètes spatialement et temporellement de la chimie et de la granulométrie. On se place, dans la suite, à l'échelle régionale. Les modèles

tridimensionnels utilisés sont les modèles de Chimie-Transport (ou *Chemistry Transport Model* en anglais, CTM) couplés avec des modèles de dynamique des aérosols.

État de l'art des CTM

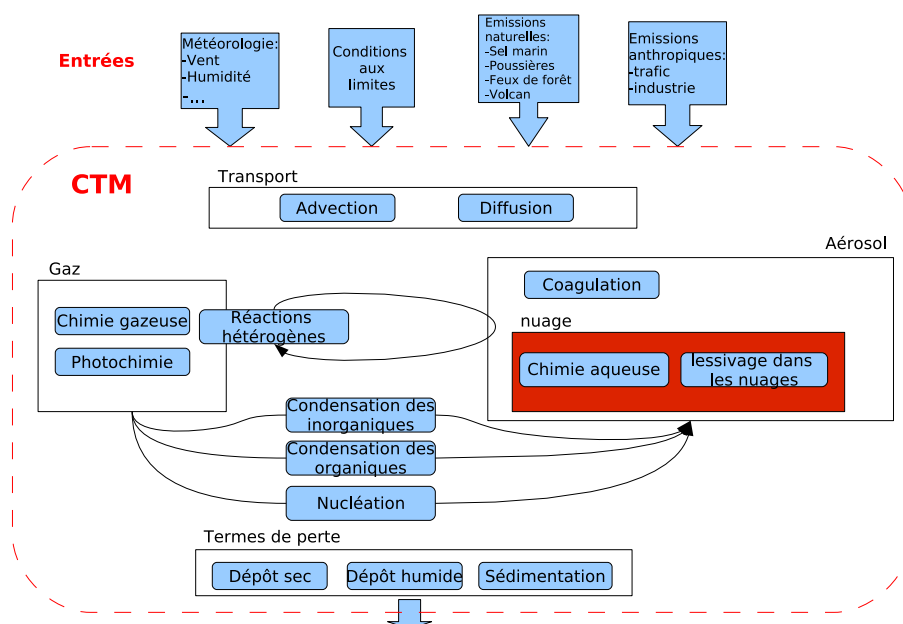


FIG. 4 – Schéma des processus simulés par un CTM, état de l'art (en 2007).

Les premiers modèles de chimie-transport eulériens en 3D prenant en compte une description chimique et granulométrique des aérosols apparaissent vers la fin des années 90 (Meng et al. [1998]; Jacobson [1997a,b]). Depuis, de nombreux progrès ont été faits sur la connaissance des processus, leurs paramétrisations et les méthodes numériques pour résoudre les équations les gouvernant. Les modèles les plus récents, comme CMAQ-MADRID (Zhang et al. [2004]), ont une structure proche du schéma de la figure 4.

Les CTM reconstituent l'information de la composition chimique de l'air en tout point d'une grille maillant le domaine d'étude grâce à la résolution des équations physiques et chimiques qui décrivent les phénomènes liés au transport, à la phase gazeuse et particulaire, ainsi qu'au lessivage. Il est à noter qu'un CTM ne résout pas les équations de la météorologie mais utilise les données fournies par un modèle météorologique (couplage *off-line*).

Les cinq principaux modules qui constituent les CTM sont les suivants :

1. Transport

Le transport des espèces gazeuses et des aérosols comporte l'advection par le vent et la diffusion turbulente.

2. Cinétique en phase gazeuse

Les réactions gazeuses sont simulées, avec un accent sur la photochimie. Les réactions se produisant à la surface des aérosols (hétérogènes) peuvent être ajoutées.

3. Cinétique en phase aqueuse

La chimie en phase aqueuse en présence de nuage est importante pour le cycle du sulfate et change également la composition de l'aérosol.

4. Dynamique des aérosols

Un important processus impliquant les aérosols, mais qui a peu d'effet sur la masse, est la coagulation entre particules. Les échanges entre phase gazeuse et particulaire s'effectuent via la condensation/évaporation. Celle-ci est résolue généralement séparément pour les composés inorganiques d'une part et les composés organiques d'autre part. Des modèles commencent cependant à traiter les deux de manière couplée.

5. Termes de perte

Le dépôt sec simule le fait qu'une espèce atteint le sol par diffusion verticale et se dépose. La sédimentation gravitationnelle est prise en compte pour les plus gros aérosols. Le dépôt humide simule le lessivage par les gouttes de pluie au-dessous du nuage (*washout*), ainsi que le lessivage à l'intérieur du nuage (*rainout*).

On ne peut pas parler de CTM sans parler des incertitudes qui leur sont associées. En effet, un modèle eulérien aussi complexe ne résout aucune équation différentielle analytiquement. De plus, certains processus sont mal connus ou trop complexes pour être décrits finement et font appel à des paramétrisations. Les *erreurs* font partie intégrante d'un CTM et il est important de pouvoir les quantifier.

Les incertitudes dans les modèles de Chimie-transport sont essentiellement dues aux schémas numériques (coût, raideur des équations, discrétisation), aux données d'entrée (émissions, météorologie, conditions aux limites souvent issues d'un autre modèle) et à la formulation des modèles (paramétrisations).

Difficultés du traitement des aérosols

L'ajout des aérosols dans un modèle augmente encore l'incertitude.

D'une part, les processus liés aux aérosols sont parfois mal connus et par conséquent certaines paramétrisations sont très approximatives, voire manquantes (comme par exemple pour la formation des composés organiques).

Ensuite, les incertitudes numériques tiennent une part importante dans la résolution de certaines équations. Les temps caractéristiques de certains phénomènes peuvent varier d'une espèce à une autre de plusieurs ordres de grandeur, ce qui induit de la raideur (*stiffness*). Ceci est vrai pour la chimie gazeuse, où les temps de réactions sont aussi très variés, mais les différences de temps caractéristiques entre la coagulation et la condensation sont encore plus grandes.

La validation des modèles d'aérosol est aussi rendu complexe par le nombre de paramètres à suivre. De plus, les mesures sont encore trop peu nombreuses et faites seulement sur certains paramètres. De plus, il faut ajouter à l'erreur des instruments de

mesures brutes (pour mémoire, l'erreur du TEOM, instrument de mesure utilisé pour les normes de PM_{10} , est de $5 \mu\text{g m}^{-3}$ pour les PM_{10}) les incertitudes liées au mode opératoire de traitement des données.

L'incertitude liée aux paramétrisations couplée aux difficultés de traitement numérique, peut rendre le modèle très sensible au moindre changement dans sa formulation ou dans les données d'entrée. Cette sensibilité peut de plus être occultée par le nombre restreint d'observables suivies (on ne mesure en général que des masses totales comme PM_{10}).

Objectifs et plan de la thèse

Objectifs

Cette introduction a permis d'illustrer la complexité de la problématique des aérosols, et ce à toutes les échelles. Il n'est pas question dans cette thèse d'entrer dans tous les détails (de la microphysique notamment), la somme de travaux étant trop importante, ni de décrire particulièrement un phénomène. L'objet de cette thèse est *d'évaluer les performances et les limitations des systèmes de modélisation des aérosols aux échelles régionales et continentales*. Plus précisément, on cherchera à répondre aux questions suivantes :

- Quelle est la robustesse des modèles et des évaluations des performances des modèles par comparaison avec des données mesurées ?
- Quel peut être l'apport des systèmes d'assimilation de données ?

Cette thèse est dans la continuité du travail d'Edouard Debry (Debry [2004]) qui a conduit au développement du modèle sectionnel 0D de dynamique des aérosols SIREAM (Debry et al. [2007]). Une première partie du travail a consisté à coupler ce modèle à un système de modélisation tridimensionnel (le système POLYPHEMUS, Mallet et al. [2007b]). Ceci a été l'occasion de revenir sur un certain nombre de choix de SIREAM (algorithmes de redistribution par exemple) et de développer les paramétrisations 3D nécessaires pour les aérosols (émissions de sel de mer, réactions hétérogènes par exemple).

Pour répondre aux questions posées ci-dessus, il nous faut en premier lieu trouver les moyens de valider ce modèle, c'est-à-dire de montrer que le modèle représente bien la réalité. L'aérosol étant complexe, plusieurs moyens de validation sont nécessaires, allant des indicateurs en masse ou sur la composition chimique aux propriétés optiques. Pour cela, il est indispensable de trouver une configuration du modèle raisonnable, qui comprenne les dernières avancées dans la connaissance de la physique, mais qui permette d'obtenir des temps de calcul compatibles avec les applications visées. Enfin, il faudra considérer plusieurs échelles, l'échelle dite régionale des CTM allant du continent (avec des mailles de 50 km environ) aux zones urbaines (avec des mailles de 1 à 5 km).

Il s'agit ensuite de pouvoir évaluer la confiance à accorder au modèle. D'un cas à un autre, les situations (météorologie, émissions) peuvent en effet changer de façon radicale. Il faut alors établir et quantifier les incertitudes à l'intérieur du modèle, à la

fois pour les paramétrisations que pour les schémas numériques. Les incertitudes dans les données d'entrée (comme pour les émissions) ne seront pas un objet d'étude par la suite, car les conclusions qui en découlent peuvent être différentes selon les sites étudiés. Les incertitudes sur le calcul des paramètres optiques seront par contre évaluées.

Enfin, une manière d'améliorer les performances des systèmes de modélisation, en complément de l'amélioration de la description physique, est de prendre en compte les mesures par des méthodes d'*assimilation de données*. L'exercice s'avère difficile d'une part à cause des incertitudes liées aux modèles, d'autre part car les instruments (et spécialement pour les mesures de masse d'aérosols) font aussi des erreurs qui peuvent être importantes. Les matrices de covariances doivent traiter ces erreurs, dues à la fois aux mesures (connues) et au modèle (qui sont plus difficiles à établir). Ces méthodes sont prometteuses dans le contexte de la prévision, et peuvent être utiles afin de mieux estimer les forçages radiatifs, ou les impacts sur la population.

Plan de la thèse

La thèse s'articule autour de cinq chapitres.

- Le premier chapitre présente des généralités sur les aérosols, leur description physico-chimique, leurs propriétés physiques, leurs effets sur la santé et le bilan radiatif terrestre. On rappellera ensuite les équations de la dynamique des aérosols (Debry [2004]). Enfin, on présentera les éléments nécessaires pour pouvoir coupler un modèle de boîte 0D avec un CTM. Le système ainsi développé est basé sur le modèle résolu SIREAM (Debry et al. [2007]) et le système POLYPHEMUS (Mallet et al. [2007b]). Le code était et est toujours en constante évolution. Au-delà du couplage, certains points de « réglage » ont donc fait partie intégrante de ce travail de thèse : paramétrisations des émissions de sels marins, des réactions hétérogènes, spéciation des émissions et diminution du temps calcul grâce à des modèles simplifiés (par exemple pour le modèle aqueux), schémas de redistributions des aérosols après transfert de masse, etc.
- Le second chapitre est consacré à la validation, à plusieurs échelles, du modèle 3D d'aérosols. Tout d'abord, un cas de validation, à l'échelle régionale (Île-de-France) sur une longue période (les 6 mois d'été en 2001), a fait l'objet de l'article :

Tombette, M. et Sportisse, B. (2007). Aerosol modeling at a regional scale : Model-to-data comparison and sensitivity analysis over Greater Paris. *Atmos. Env.*, 41 :6941–6950.

Enfin, l'étude de la campagne LISAIR montre des résultats plus fins pour les aérosols (granulométrie, chimie) sur la période (du 9 au 30 mai 2005) et au point de mesure de l'expérience (mairie de Paris). Ce travail a fait partie du projet Pollution Atmosphérique Multiphasique (PAM, soutenu par le programme Primequal/Predit).

L'annexe B est rattachée à ce chapitre et présente des simulations sur l'Europe, où les comparaisons modèle-mesures prennent en compte les trois bases de données BDQA (<http://www.atmonet.org/>), AirBase (<http://air-climate.eionet.europa.eu/databases/airbase>) et EMEP (<http://www.emep.int>) sur une année entière, l'année 2001. Les variables observées sont aussi bien des quantités agrégées (PM_{10} et $PM_{2.5}$) que la composition des aérosols. Ces simulations européennes, qui ont fait l'objet de l'article Sartelet et al. [2007c], constitueront une base pour les chapitres 3, 4 et 5.

- La campagne de mesures LISAIR a fourni des observations lidar, utilisées dans le troisième chapitre qui porte sur les propriétés optiques des aérosols. Les travaux font l'objet de l'article :

Tombette, M., Chazette, P., et Sportisse, B. (2008). Simulation of aerosol optical properties over Europe with a 3D size-resolved aerosol model : comparisons with AERONET data. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 8 :1321–1365.

Un accent particulier est mis sur la méthodologie utilisée pour les calculs des propriétés optiques des aérosols atmosphériques comme l'épaisseur optique ou les coefficients d'extinction. L'épaisseur optique calculée à partir des simulations de POLYPHEMUS sur l'année 2001 est comparée aux données du réseau AERONET sur l'Europe. On compare aussi sur une journée le coefficient d'extinction simulé à partir de la même simulation à l'échelle européenne et celui déduit des mesures lidar de LISAIR. La comparaison avec la simulation à l'échelle régionale est également présentée en fin de ce chapitre.

- Une étude de sensibilité est entreprise dans le quatrième chapitre afin d'évaluer la robustesse des modèles. On essaie de quantifier l'impact des changements dans la configuration du modèle pour un nombre aussi exhaustif que possible de paramétrisations, de méthodes numériques et de modèles physiques pour lesquels l'incertitude est grande. Le point-clé est le choix des observables sur lesquels on étudie les impacts. Ces études ont fait l'objet de deux publications : Tombette et al. [2005, 2007]. Une première approche de modélisation d'ensemble sera présentée.
- Enfin, le cinquième chapitre présente une étude préliminaire d'assimilation de données pour les aérosols à l'échelle régionale. On tentera d'assimiler les données les plus courantes, soit les PM_{10} à l'aide d'une méthode d'interpolation optimale. On établira l'intérêt (ou non) pour la prévision. Sur un cas européen, on pourra voir si l'assimilation de ces données sur la France permet des améliorations dans la simulation sur d'autres zones. Une approche de validation croisée est utilisée en évaluant l'impact de l'utilisation de données mesurées (stations de la BDQA sur la France) sur la qualité d'autres sorties également mesurées (stations EMEP et AirBase en Europe ; données optiques et radiatives).

Chapitre 1

Modélisation des aérosols atmosphériques

Ce chapitre expose tout d'abord les problématiques liées aux aérosols esquissées en introduction. On établit des principes généraux concernant leur taille, leur granulométrie et leur composition. On précise les sources et leur répartition spatiale. On donne également des éléments sur leur impact sanitaire et leurs effets radiatifs sur le climat.

Dans un deuxième temps, on présente la modélisation de leur évolution en 0D. On établit l'Équation Générale de la Dynamique des aérosols (GDE), qui couple les processus de coagulation, de condensation/évaporation et de nucléation aux termes de sources et de dépôt. On présente les paramétrisations introduites pour ces processus et pour d'autres phénomènes tels que la chimie aqueuse, la formation des composés organiques semi-volatils et les réactions hétérogènes.

On expose ensuite le modèle d'aérosol résolu en taille SIREAM qui utilise les équations et paramétrisations décrites précédemment. L'implémentation et les choix numériques qui ont été faits pour leur résolution sont précisés.

On introduit plusieurs notions de mélange, sous-jacentes au modèle mais qui induisent de nombreuses hypothèses et qui peuvent faire de grandes différences quant à l'impact radiatif.

En dernier lieu, l'introduction du modèle de boîte dans un CTM est présentée. Ce passage implique de résoudre de nombreux problèmes. Un premier point délicat est la résolution numérique, car les solutions qui peuvent être envisageables en 0D sont parfois trop coûteuses pour les applications en 3D. Ensuite, tous les processus d'émission et de lessivage doivent être décrits. On verra que ceci peut induire de nombreuses paramétrisations, rendant encore plus complexe le modèle tridimensionnel.

Sommaire

1.1	Généralités sur les aérosols	30
1.1.1	Définition	30
1.1.2	Sources	30
1.1.3	Composition chimique	31
1.1.4	Granulométrie	33
1.1.5	Répartition sur le globe	34
1.1.6	Distribution verticale	34
1.1.7	Impact des aérosols sur la santé	34
1.1.8	Propriétés radiatives des aérosols	37
1.2	Modélisation 0D	38
1.2.1	Dynamique	38
1.2.1.1	Notations	38
1.2.1.2	Processus en jeu	39
1.2.1.3	Équation générale de la dynamique des aérosols (GDE)	41
1.2.2	Les principales paramétrisations utilisées	42
1.2.2.1	Coagulation	42
1.2.2.2	Condensation/évaporation	43
1.2.2.3	Nucléation	45
1.2.2.4	Chimie en phase aqueuse	46
1.2.2.5	Formation des Composés Organiques Semi-Volatils	51
1.2.2.6	Réactions hétérogènes	55
1.2.3	Le modèle SIREAM (SIze REsolved Model)	56
1.2.3.1	Quelques spécificités du modèle résolu	56
1.2.3.2	Simulation numérique	61
1.2.3.3	Traitement des processus de condensation/évaporation	65
1.2.4	Mélange	69
1.2.4.1	Mélange interne et externe (<i>internal/external mixing</i>)	69
1.2.4.2	Particule mélangée intérieurement (<i>internally mixed</i>)	69
1.3	Modélisation 3D : couplage à un modèle de Chimie-Transport	74
1.3.1	Description d'un modèle de Chimie-Transport	74
1.3.2	Paramétrisation du contenu en eau liquide des aérosols	75
1.3.3	Sédimentation gravitationnelle	76
1.3.4	Lessivage humide des aérosols : <i>below-cloud</i>	77
1.3.5	Lessivage humide des aérosols : <i>in-cloud</i>	79
1.3.6	Lessivage humide d'un brouillard	81
1.3.7	Dépôt sec	81
1.3.7.1	Modélisation des flux	81
1.3.7.2	Modèle théorique pour la vitesse de dépôt sec	81
1.3.8	Émissions	83
1.3.8.1	Émissions anthropiques	83

1.3.8.2	Sel de mer	83
1.3.9	Conclusion	87

1.1 Généralités sur les aérosols

On commence dans cette section par décrire ce qu'est un aérosol atmosphérique, quels sont les processus auxquels il participe dans l'atmosphère, sa composition chimique, sa taille et sa répartition spatiale. On indiquera ensuite précisément quels sont ses impacts sur la santé et le bilan radiatif terrestre.

1.1.1 Définition

On appelle aérosol atmosphérique toute particule en suspension dans l'air, c'est-à-dire la phase condensée sous forme liquide et solide, à l'exclusion de celle liée à l'eau. De nombreuses classifications sont utilisées pour la description des aérosols : en fonction de leur origine (naturelle ou anthropique), de leur nature (inorganique ou organique), de leur *histoire* (aérosol primaire ou secondaire), de leur taille (distribution en nombre et en masse). La taille des aérosols varie sur un large spectre allant du nanomètre à quelques dizaines de micromètres. Les aérosols de taille supérieure ne sont, en général, plus considérés comme des particules en suspension car ils peuvent sédimenter sous l'effet de l'attraction terrestre. La limite inférieure correspond aux plus petits noyaux de condensation. Si plus de 90 % des aérosols en suspension dans l'atmosphère sont de diamètre inférieur à $0.1\ \mu\text{m}$, la majorité de la masse est concentrée sur les particules de diamètre supérieur. Les aérosols liquides sont généralement de forme sphérique. En revanche, les aérosols solides prennent une forme caractéristique de leurs composants. En pratique, à l'échelle macroscopique de la modélisation, il est courant de se ramener à une forme sphérique.

1.1.2 Sources

On distingue les particules *primaires*, directement émises dans l'atmosphère, des particules *secondaires* formées à partir des processus de nucléation et de condensation. Les sources peuvent être d'origine naturelle ou anthropique.

Une part importante des aérosols atmosphériques est d'origine naturelle. À titre d'exemple de sources primaires, on peut citer principalement l'érosion de poussières sous l'action du vent, la formation d'aérosols marins libérés par l'éclatement à la surface de l'océan de bulles d'air formées lors du déferlement des vagues, les éruptions volcaniques ou encore les aérosols biogéniques de manière générale. La formation des nuages, brouillards ou brumes est liée à la condensation de vapeur d'eau sur les aérosols (les CCN, *Cloud Condensation Nuclei* en anglais). Les hydrométéores ainsi formés sont donc des particules secondaires.

Les aérosols d'origine anthropique proviennent, quant à eux, principalement du trafic routier et des différentes activités industrielles. Cependant, on pourrait noter également tous les processus de combustion tels que les feux de bois, qui ont eu par le passé des conséquences sanitaires désastreuses, ou encore la fumée de cigarettes.

L'émission de composés organiques volatils (COV) d'origine anthropique est une source d'aérosols secondaires. En effet, ces COV peuvent être oxydés dans l'atmosphère pour donner naissance à des composés dont la pression de vapeur saturante est suffisamment faible pour former des aérosols secondaires par des processus de condensation sur des particules existantes (Pankow [1994]; Odum et al. [1996]).

1.1.3 Composition chimique

Parmi les espèces primaires, on peut citer le carbone-suie, le sable ou les espèces organiques primaires. Pour les espèces secondaires, on distingue principalement les aérosols inorganiques des aérosols organiques. Les principales espèces inorganiques simulées dans les modèles d'aérosols sont les sulfates, les nitrates, les chlorates, l'ammonium et le sodium. Les organiques secondaires (*secondary organic aerosols*, SOA) sont essentiellement des aromatiques, mais peuvent aussi comprendre des pinènes, des alkènes ou des alcanes. Les espèces organiques pouvant mener à la formation des SOA sont issues des COV (COSV, composés organiques semi-volatils), et principalement des monoterpènes, mais de plus en plus d'études tendent à montrer l'importance et à tenir compte des composés issus des isoprènes (Martin-Reviejo et Wirtz [2005]) et du benzène (Jang et al. [2002]; Czoschke et al. [2003]; Claeys et al. [2004]). Les processus de formation des SOA peuvent suivre des schémas chimiques complexes, dont beaucoup restent encore inconnus. La formation des SOA *in situ* est surtout mal comprise, les composants des SOA ayant été étudiés principalement dans des expériences en chambre confinée (Odum et al. [1997]; Griffin et al. [1999]).

Expérimentalement, la composition chimique des aérosols est souvent mal déterminée. Généralement, les données observées donnent une quantité de matière « non définie » (*unaccounted* en anglais). D'après le tableau 1.1.3, issu de Putaud et al. [2004], cette quantité peut varier de 20 à 46%. On remarque aussi que la composition varie selon la taille de l'aérosol : les « petits » aérosols (diamètre inférieur à 2.5 μm) sont essentiellement composés de suie et d'espèces secondaires (organiques, sulfate et nitrate principalement), tandis que les plus gros aérosols sont constitués de poussière, de sels de mer et de nitrate formé par condensation sur les poussières.

Espèce	PM _{2.5}			PM ₁₀ -PM _{2.5}		
	Milieu naturel et rural	Milieu urbain et péri-urbain	Traffic	Milieu naturel et rural	Milieu urbain et péri-urbain	Traffic
Carbone suie	8	8	17	4	3	7
Matière organique	23	22	29	4	8	10
Nitrate	5	17	11	8	7	8
Ammonium	8	10	7	1	1	0
Sulfate	29	17	13	3	5	5
Sel de mer	3	3	1	20	9	6
Poussières minérales	5	7	8	21	22	37
Non définie	20	17	15	40	46	28

1.1.4 Granulométrie

La taille des particules affecte à la fois leur temps de vie et leurs propriétés physiques et chimiques. C'est pourquoi on s'intéresse à la distribution en masse et en nombre sur le spectre en taille des aérosols. Ces deux distributions peuvent être différentes. En effet, un aérosol de 10 μm de diamètre pèse un million de fois plus qu'un aérosol de 10 nm. La masse est donc concentrée sur les gros aérosols, tandis que le nombre a tendance à être élevé pour des classes de petite taille.

Il existe plusieurs manières de décrire la distribution en taille des aérosols. On peut séparer le spectre de taille en intervalle fixes, et compter le nombre ou la masse des particules dont le diamètre est dans cet intervalle. On peut aussi remarquer, expérimentalement, qu'il existe plusieurs modes dans la distribution en taille (voir figure 1.1), en général trois :

- le mode de nucléation, constitué de particules ultrafines issues de la condensation de gaz autour d'un noyau de condensation ;
- le mode d'accumulation, qui résulte du grossissement des petites particules par condensation ou de l'évaporation des grosses particules ;
- et le mode grossier, qui est formé généralement des particules primaires et constitué de poussière minérale, de sel de mer et de nitrate.

Cette observation permet de définir des distributions lognormales pour chaque mode. On ne suit plus alors les particules mais les paramètres définis pour ces lois (moyenne et variance). Le modèle MAM (Modal Aerosol Model, Sartelet et al. [2006]) est un exemple de modèle modal, *a contrario* d'un modèle dit résolu en taille comme SIREAM (voir le paragraphe 1.2.3).

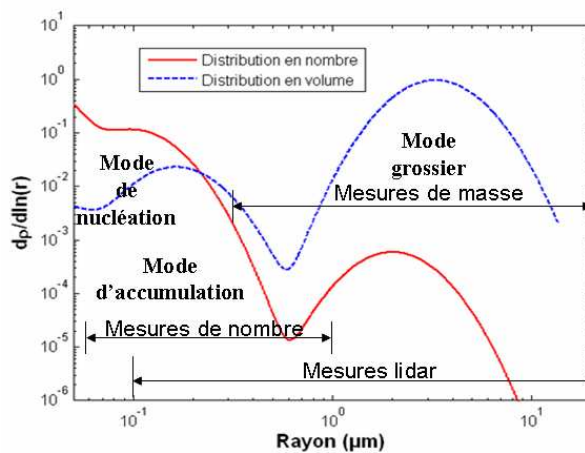


FIG. 1.1 – Granulométries en nombre et en masse de l'aérosol moyen sur Paris durant l'été 2000 (mesures effectuées durant le programme ESQUIF, Chazette et al. [2005b]). Les domaines de sensibilité pour des mesures en nombre, en masse et optiques sont aussi représentés.

1.1.5 Répartition sur le globe

La composition chimique des aérosols est évidemment différente d'une région du globe à une autre, de par ses sources d'émissions et son climat. Le figure 1.2 issue de l'article Ginoux et al. [2006] montre les moyennes annuelles simulées par le modèle global couplé GFDL (*Geophysical Fluid Dynamics Laboratory*) pour les concentrations de différentes espèces et l'épaisseur optique associée (AOD, *Aerosol Optical Depth*) à 550 nm. Les poussières sont essentiellement émises dans les zones désertiques, le Sahara étant la source la plus forte, vient ensuite le désert de Gobi. Le sulfate se retrouve principalement dans les pays industrialisés de l'hémisphère nord. Les concentrations d'aérosols carbonés sont les plus élevées en Asie et en Europe de l'Est, tandis que la contribution des régions où les feux de biomasse sont importants est visible en Amérique du Sud, en Afrique et en Asie du Sud. On remarquera que la contribution à l'épaisseur optique la plus forte est globalement celle du sulfate (sauf au-dessus de l'Afrique, où les poussières ont un impact plus fort).

1.1.6 Distribution verticale

Les lois simplifiées gouvernant la concentration totale de particules en fonction de l'altitude sont généralement des lois exponentielles (Seinfeld et Pandis [1998], page 445). En considérant que la concentration d'aérosols a une composante de fond et une composante continentale, que celles-ci ont respectivement une concentration au sol de $1 \mu\text{g m}^{-3}$ et $45 \mu\text{g m}^{-3}$ et une échelle de hauteur de 1 et 8 km (Warneck [1988]), alors 90% de la masse totale de particules se trouve en deçà de 3 km d'altitude.

La distribution verticale des aérosols dans la troposphère dépend aussi de la hauteur de la couche de mélange. En effet, les aérosols sont principalement émis au sol, la hauteur de mélange indique donc le volume dans lequel ceux-ci vont pouvoir être dilués. Ensuite, la probabilité pour que les aérosols soient transportés plus haut est très mince, car la turbulence ne jouera plus (sauf dans les zones de forte convection). La hauteur de la couche limite varie au cours d'une journée, comme le montre la figure 1.3, qui donne le coefficient d'extinction observé par lidar sur Paris le 18 mai 2005 pendant la campagne LISAIR (voir chapitre 3). On voit que la nuit, en atmosphère stable, les polluants s'accumulent au sol, tandis qu'au cours de la journée, la température du sol crée un état turbulent, ce qui a pour effet de diluer les polluants.

1.1.7 Impact des aérosols sur la santé

L'épisode de *smog* à Londres en 1952 est l'un des premiers épisodes de pollution particulaire du XX^{ème} où le lien entre densité de particules et augmentation du nombre de décès a été mis en évidence. En effet, on estime que ces quatre jours de pollution acido-particulaire intense ont coûté la vie d'environ 4000 personnes. Le gouvernement anglais s'est alors résolu à prendre des décisions afin de contrôler la densité d'aérosols. Le *Clean Air Act* anglais est ainsi édicté en 1956. Depuis, de nombreuses études sanitaires ont été conduites et des normes sont apparues, à l'échelle européenne mais aussi à l'échelle mondiale.

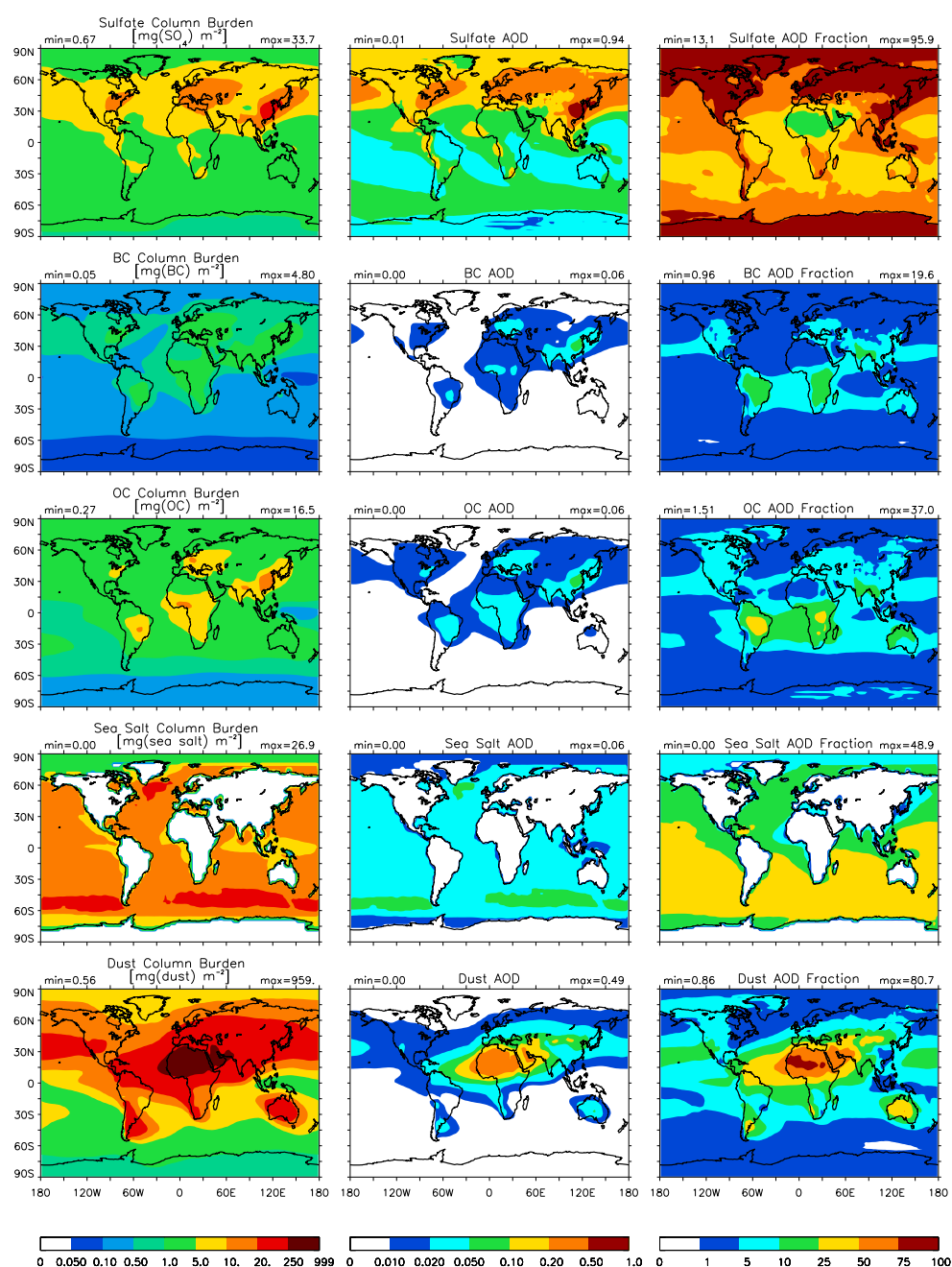


FIG. 1.2 – Moyenne annuelle simulée entre 1996 et 2000 pour les sulfates, le carbone organique, le sel de mer et les poussières, de la colonne d'aérosols en mg m⁻² (à gauche), de l'épaisseur optique à 550 nm (au milieu) et de la contribution en pourcentage de chaque composant à l'épaisseur optique totale (à droite). Source : Ginoux et al. [2006]

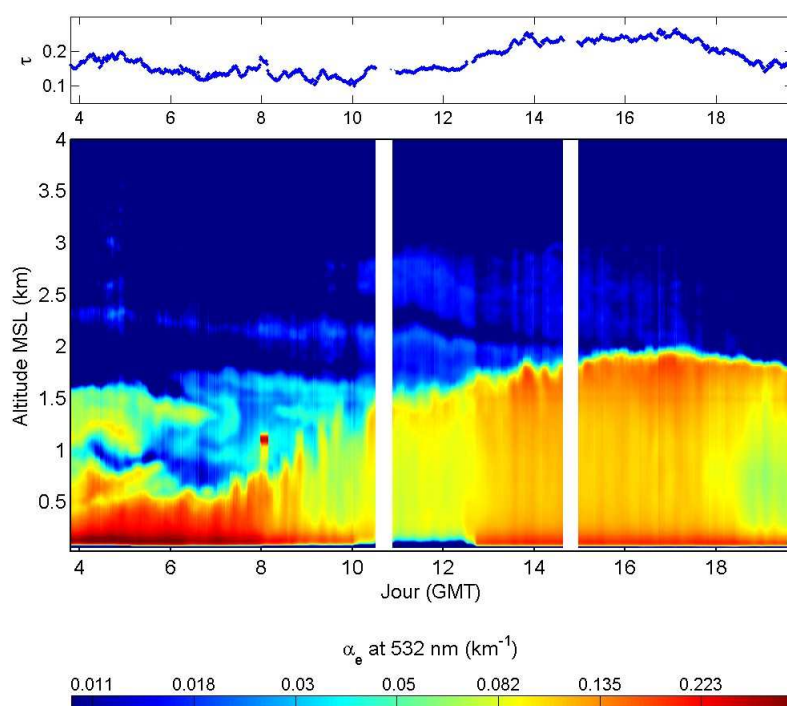


FIG. 1.3 – Observation par lidar du coefficient d'extinction dû aux aérosols sur Paris pour la journée du 18 mai 2005. Crédit : P. Chazette (CEA-LSCE/LMD).

Des études **épidémiologiques** récentes effectuées aux États-Unis (Anderson [2000]) ont conduit l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) à estimer qu'une augmentation moyenne annuelle de $10 \mu\text{g m}^{-3}$ d'aérosol de diamètre inférieur à $10 \mu\text{m}$ (PM_{10}) peut induire entre 5 et 10% de mortalité supplémentaire. Les recommandations européennes en terme de pollution particulaire, basées sur les concentrations massiques de PM_{10} , donnent une valeur seuil à ne pas dépasser de $40 \mu\text{g m}^{-3}$ en moyenne annuelle pour un site donné, seuil qui diminuera progressivement jusqu'à $20 \mu\text{g m}^{-3}$ en 2010. L'occurrence de dépassement en moyenne journalière de $50 \mu\text{g m}^{-3}$ doit être inférieure à 35 jours à l'heure actuelle, elle ne devra pas être supérieure à 7 jours en 2010.

Durant la canicule de l'été 2003, les concentrations en particules ont dépassé le seuil de précaution pour les personnes sensibles de $80 \mu\text{g m}^{-3}$ le 8 août pour les deux stations de trafic d'Airparif mesurant les PM_{10} , porte d'Auteuil et place Victor Basch (source : Airparif [2003]). Une attention toute particulière est aussi nécessaire en ce qui concerne les particules susceptibles de pénétrer profondément dans le système respiratoire, particules fines de diamètre inférieur à $2.5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$, tableau 1.1). Des études toxicologiques indiquent que les particules fines représenteraient un risque considérable pour la santé car elles peuvent atteindre les bronchioles et les alvéoles pulmonaires, ce qui semble être confirmé par les études épidémiologiques récentes (Laden et al. [2006]).

Fosses nasales et pharynx	filtration des particules $d_p \geq 5 \mu\text{m}$
Zone trachéo-bronchiale	filtration des particules $d_p \in [1, 5] \mu\text{m}$
Alvéoles pulmonaires	résidence de particules fines $d_p \leq 1 \mu\text{m}$

TAB. 1.1 – Filtration des particules atmosphériques par l'appareil respiratoire en fonction du diamètre d_p . Source : Sportisse [2007a] (d'après Marano [2005]).

1.1.8 Propriétés radiatives des aérosols

Les particules peuvent avoir trois effets sur le bilan radiatif de la planète :

1. Effet direct :

Les particules, selon leur composition, absorbent ou réémettent la lumière reçue. Il est difficile d'estimer cet effet car les incertitudes sur le nombre, la taille, la composition, la géométrie, la distribution verticale mais aussi le mélange des composants des particules entraînent une énorme incertitude sur les indices de réfraction et donc sur le forçage induit. Le précédent rapport du GIEC (Houghton et al. [2001]) donne, en première estimation, un refroidissement de la surface terrestre, un réchauffement de l'atmosphère et un budget négatif au sommet de l'atmosphère qui tend à compenser le réchauffement dû aux gaz à effet de serre. Mais ceci reste une moyenne très globale, et il faut estimer les effets à l'échelle régionale.

2. Effet semi-direct :

Les aérosols augmentent le rayonnement absorbé dans leur couche de résidence, modifiant le profil vertical de température dont dépend la circulation atmosphérique et la formation des nuages.

3. Effet indirect :

Les aérosols sont des noyaux de condensation de la vapeur d'eau (CCN, *Cloud Condensation Nuclei*). Une modification dans leur nombre ou leur composition peut avoir des effets sur la couverture nuageuse, et donc sur le bilan radiatif de la planète. En effet, les aérosols anthropiques étant plus petits que les aérosols terrigènes, les gouttes qui se forment sur ces aérosols sont donc plus petites, ce qui prolonge la durée de vie des nuages. *A priori*, la couverture nuageuse augmente avec leur nombre, ce qui a un impact sur le bilan radiatif. Cependant, cet effet présente de nombreuses incertitudes car les aérosols entraînent aussi des processus qui ont des effets contraires. D'une part, les rayons solaires atteignant la surface sont diminués, ce qui a pour effet de refroidir la surface, de limiter l'évaporation à la surface des océans et donc la formation de nuages. Dans le même temps, les nuages ré-émettent et absorbent le rayonnement infrarouge ce qui produit l'effet contraire en réchauffant l'atmosphère et la surface (effet de serre). De plus, si les aérosols sont absorbants, ils augmentent l'évaporation à leur surface, ce qui limite aussi la formation de nuages.

1.2 Modélisation 0D

Le modèle d'aérosol utilisé dans toute cette thèse est le modèle résolu en taille SIREAM (SIze REsolved Aerosol Model). Nous reprenons ci-dessous les principes élémentaires de la modélisation des processus dynamiques impliqués dans l'évolution des aérosols, ainsi que les paramétrisations classiques de certains processus physiques. Puis nous décrivons les particularités de SIREAM, notamment les schémas numériques utilisés. Nous renvoyons à l'article :

Debry, E., Fahey, K., Sartelet, K., Sportisse, B., et Tombette, M. (2007). Technical note : A new SIze REsolved Aerosol Model. *Atmos. Chem. Phys.*, 7(6) :1537–1547

1.2.1 Dynamique

On s'intéresse dans cette section à l'équation générale de la dynamique des aérosols. On détaille les principaux processus en jeu sur le plan microphysique (0D). Tous les processus relatifs à un modèle tridimensionnel (transport, émission, lessivages) sont détaillés ultérieurement (chapitre 1.3).

Dans toute la section, T désigne la température (en Kelvin) et RH l'humidité relative (en %).

1.2.1.1 Notations

Représentation des aérosols

Dans toute la suite, on fait une hypothèse de *mélange interne*, c'est-à-dire que pour une taille fixée, il n'existe qu'une composition chimique. Une version ultérieure des modèles s'appuiera sur une hypothèse de *mélange externe* (plusieurs compositions chimiques par taille, voir le paragraphe 1.2.4.1 et l'annexe A).

On note $\{X_i\}_{i=1,n_e}$ l'ensemble des n_e espèces considérées dans l'aérosol. La population d'aérosols est alors représentée par :

1. une distribution en taille, par exemple $n(s, t)$ pour la distribution en nombre (nombre d'aérosols par volume d'air), fonction d'un paramètre de taille s (volume v , diamètre d ou masse sèche m) et du temps ;
2. une composition chimique fonction de la taille $\{q_i(s, t)\}_{i=1,n_e}$ avec $q_i(s, t)$ la distribution en masse du composé i ($1 \leq i \leq n_e$) dans les aérosols de taille s .

Les distributions en masse vérifient bien entendu

$$\sum_{i=1}^{i=n_e} q_i = m n. \quad (1.1)$$

On définit également la masse $m_i(m, t)$ de l'espèce X_i dans les aérosols de masse m selon

$$m_i(m, t) = \frac{q_i(m, t)}{n(m, t)}. \quad (1.2)$$

Elle vérifie (conservation de la masse)

$$\sum_{i=1}^{i=n_e} m_i(m, t) = m. \quad (1.3)$$

Composition chimique

Les composés suivants sont pris en compte :

- l'eau liquide ;
- des composés supposés être inertes : la poussière minérale (MD pour *Mineral Dust*), le carbone élémentaire (EC pour *Elemental Carbon* et éventuellement des métaux lourds comme le plomb et le cadmium) ;
- des composés inorganiques : Na^+ (sodium), SO_4^{2-} (sulfate), NH_4^+ (ammonium), NO_3^- (nitrate) et Cl^- (chloride) ;
- des composés organiques : un composé représente la matière organique primaire (POA pour *Primary Organic Aerosol*), 8 composés représentent la matière organique secondaire (ARO_1 , ARO_2 , LIM_1 , LIM_2 , API_1 , API_2 , ALK_1 , OLE_1).

On se réfère à la section 1.2.2.5 pour plus de détails.

Une version « courante » du modèle (hors éléments métalliques ou matière radioactive) comprend donc 16 composés chimiques par classe de taille (1+2+5+8).

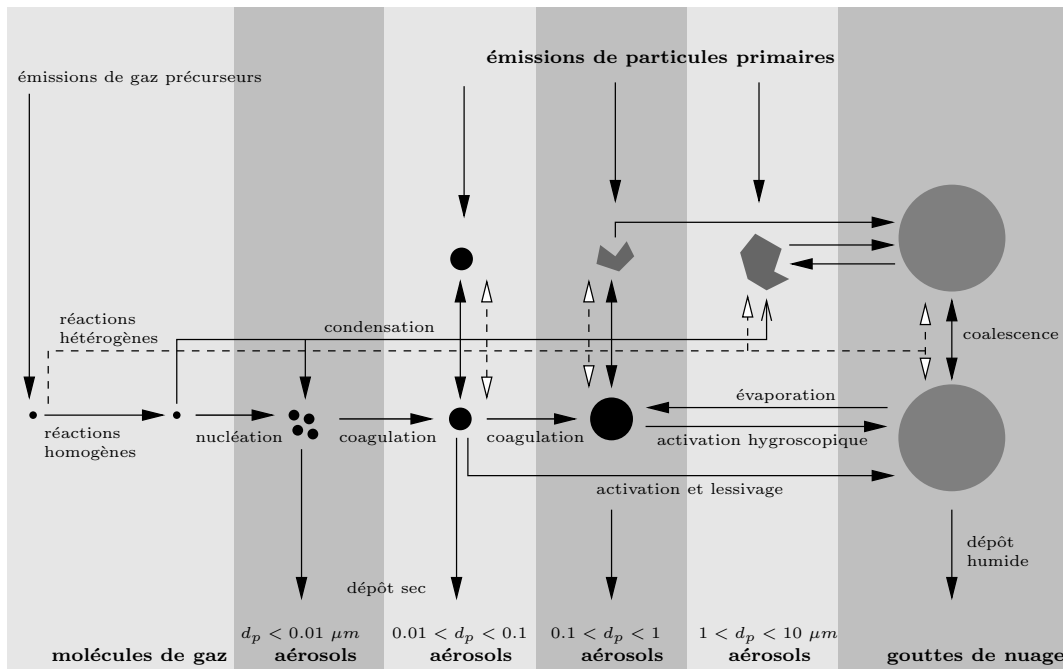


FIG. 1.4 – Processus pilotant la dynamique des aérosols.

1.2.1.2 Processus en jeu

L'évolution de la distribution en taille et de la composition chimique des aérosols est pilotée par les processus suivants (voir la figure 1.4) :

- **la nucléation :**

La formation de petits aérosols (de taille nanométrique) s'effectue à partir de l'agrégation de molécules gazeuses donnant lieu à des agrégats (*cluster*) stables thermodynamiquement. En pratique, deux types de paramétrisations sont utilisées pour ce processus : une paramétrisation pour la nucléation du mélange binaire H_2O - H_2SO_4 (Kulmala et al. [1998] ou Vehkamäki et al. [2002]) ou une paramétrisation pour la nucléation du mélange ternaire H_2O - H_2SO_4 - NH_3 (Nappari et al. [2002]). La formation de nouvelles particules par oxydation d'espèces organiques biogéniques volatiles a aussi été observée et modélisée (Bonn et al. [2007]) mais les processus impliqués sont encore mal connus.

On renvoie à la section 1.2.2.3.

- **la coagulation :**

La coagulation des aérosols s'effectue en raison de l'agitation du milieu. En pratique, on n'utilise que la coagulation *brownienne* liée à l'agitation thermique des aérosols (mouvement brownien). On se réfère à la section 1.2.2.1 pour la description des noyaux de coagulation utilisés.

- **la condensation/évaporation ou conversion gaz/particule :**

Des composés gazeux à faible pression de vapeur saturante peuvent condenser sur les aérosols existants. À l'inverse, des composés condensés dans la matière particulaire peuvent s'évaporer. Ce transfert de masse est piloté par le gradient de concentration entre la phase gazeuse loin de l'aérosol et la phase gazeuse « à la surface » de l'aérosol (supposée être à l'équilibre thermodynamique vis-à-vis de la composition interne ; on parlera d'*équilibre thermodynamique local*).

Les paramétrisations de transfert de masse et le calcul des concentrations à l'équilibre thermodynamique local sont présentées dans la section 1.2.2.2.

Un traitement spécifique doit être appliqué à la matière organique car les mécanismes en phase gazeuse, habituellement utilisés pour la seule photochimie, ne représentent *a priori* pas de composés organiques à pression de vapeur saturante suffisamment faible pour condenser (seuls les COV, Composés Organiques Volatils, sont en général inclus). On se réfère à la section 1.2.2.5 pour la description de la paramétrisation utilisée pour représenter les COSV (Composés Organiques Semi-Volatils), à même de condenser.

- **le transfert de masse vers les gouttes de nuage :**

Une partie du spectre des aérosols va jouer le rôle de noyaux d'activation pour la formation des gouttes de nuages en milieu sursaturé. Le modèle développé ne résout pas explicitement l'activation (il n'y a pas de modèle de microphysique des nuages à proprement parler).

Il est néanmoins indispensable de représenter les échanges de matière entre les aérosols activés et les gouttes de nuage, au sein desquelles la formation du sulfate principalement est effectuée par des réactions chimiques en phase aqueuse.

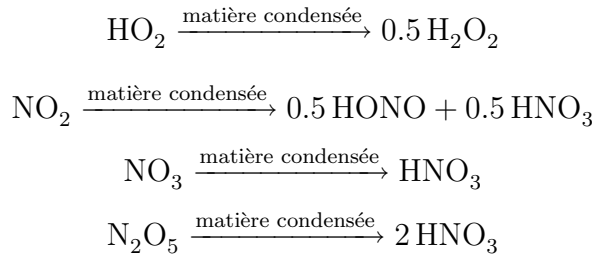
Deux modèles de chimie en phase aqueuse peuvent être utilisés. Le premier est un modèle simplifié, ne représentant que les réactions d'oxydation du SO_2 en

sulfate avec l'O₃ et le H₂O₂. Dans le second, suivant Fahey [2003] et Fahey et Pandis [2001a], la paramétrisation adoptée est fondée sur une hypothèse de cycle d'activation/désactivation instantanée d'une partie du spectre d'aérosols, afin de pouvoir modéliser l'impact d'une chimie en phase aqueuse sur la composition chimique des aérosols.

On se réfère à la section 1.2.2.4 pour plus de détails.

- **les réactions en phase hétérogène :**

Les réactions à la surface de la matière condensée (particules et gouttelettes de nuage ou de brouillard) peuvent avoir un impact significatif sur la photochimie en phase gazeuse et les aérosols. Sur la base des travaux de Jacob (Jacob [2000]), ces processus sont habituellement modélisés sous la forme d'une cinétique du premier ordre pour les réactions suivantes :



Les cinétiques associées sont détaillées dans la section 1.2.2.6.

1.2.1.3 Équation générale de la dynamique des aérosols (GDE)

L'évolution des distributions en nombre et en composés chimiques est régie par l'équation générale de la dynamique des aérosols (GDE), que l'on rappelle respectivement pour la distribution en nombre et les compositions chimiques, en fonction de la masse sèche m des aérosols.

Dans toute la suite, on utilise les notations suivantes (les expressions pour calculer ces termes sont décrites dans les sections consacrées aux paramétrisations).

m_0 est la masse sèche du plus petit aérosol thermodynamiquement stable, en pratique déterminée par la nucléation.

$J_0(t)$ est le taux de nucléation, exprimé en nombre d'aérosols (nucléés) par unité de temps.

$I_i(m, t)$ est le taux de condensation/évaporation (c/e) de l'espèce condensable X_i dans un aérosol de masse sèche m , exprimé en masse par unité de temps.

Le taux de condensation total pour un aérosol est I_0 , défini par

$$I_0(m, t) = \sum_{i=1}^{n_c} I_i(m, t), \quad (1.4)$$

où n_c est le nombre total d'espèces condensables. Enfin, le noyau de coagulation $K(m_1, m_2)$ décrit la coagulation entre deux aérosols de masses sèches m_1 et m_2 et est exprimé en unité de volume par unité de temps.

Distribution en nombre

L'équation de la distribution en nombre est donnée par

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t}(m, t) = & \underbrace{\theta(m \geq 2m_0) \frac{1}{2} \int_{m_0}^{m-m_0} K(\tilde{m}, m - \tilde{m}) n(\tilde{m}, t) n(m - \tilde{m}, t) d\tilde{m}}_{\text{gain de coagulation}} \\ & - \underbrace{n(m, t) \int_{m_0}^{\infty} K(m, \tilde{m}) n(\tilde{m}, t) d\tilde{m}}_{\text{perte de coagulation}} - \underbrace{\frac{\partial(I_0 n)}{\partial m}}_{\text{c/e advection}} + \underbrace{\delta_{(m, m_0)} J_0(t)}_{\text{nucléation}}, \end{aligned} \quad (1.5)$$

où $\theta(\mathbf{A})$ est une fonction sans dimension qui vaut 1 si la condition $\mathbf{A}$ est vérifiée, 0 sinon. Enfin, δ est la fonction de Dirac exprimée en inverse d'unité de masse.

Composition chimique

Pour les espèces indicées par $i = 1, \dots, n_e$, de manière similaire

$$\begin{aligned} \frac{\partial q_i}{\partial t}(m, t) = & \underbrace{\theta(m \geq 2m_0) \int_{m_0}^{m-m_0} K(\tilde{m}, m - \tilde{m}) q_i(\tilde{m}, t) n(m - \tilde{m}, t) d\tilde{m}}_{\text{gain de coagulation}} \\ & - \underbrace{q_i(m, t) \int_{m_0}^{\infty} K(m, \tilde{m}) n(\tilde{m}, t) d\tilde{m}}_{\text{perte de coagulation}} \\ & - \underbrace{\frac{\partial(I_0 q_i)}{\partial m}}_{\text{c/e advection}} + \underbrace{(I_i n)(m, t)}_{\text{transfert de masse de c/e}} + \underbrace{\delta_{(m, m_0)} m_i(m_0, t) J_0(t)}_{\text{nucléation}}. \end{aligned} \quad (1.6)$$

On distingue, pour la condensation/évaporation, un terme d'advection (qui correspond à une simple translation le long de la distribution) d'un terme de transfert de masse effectif entre la phase gazeuse et la phase particulaire.

1.2.2 Les principales paramétrisations utilisées

1.2.2.1 Coagulation

Pour simplifier les expressions analytiques des noyaux de coagulation, on travaille dans cette section avec le diamètre d_p de l'aérosol comme variable de taille. La relation avec la masse humide (la masse sèche plus la masse d'eau contenue dans l'aérosol) est directe via

$$m_{wet} = \pi \frac{d_p^2}{6} \rho_p, \quad (1.7)$$

avec ρ_p la densité de l'aérosol (recalculée en fonction de la composition chimique ou supposée fixée).

On note K_{12} le noyau de coagulation entre les aérosols de tailles d_{p_1} et d_{p_2} . Pour une agitation brownienne, on distingue plusieurs régimes, selon la valeur du libre parcours

moyen dans l'air λ_{air} .

Régime continu

Si d_{p_1} et $d_{p_2} \gg \lambda_{\text{air}}$, on a alors

$$K_{12} = 2\pi(D_1 + D_2)(d_{p_1} + d_{p_2}). \quad (1.8)$$

avec D_1 et D_2 les coefficients de diffusion dans l'air, respectivement des aérosols de diamètres d_{p_1} et d_{p_2}

$$D_i = \frac{k_b T}{3\pi\mu_{\text{air}}d_{p_i}}, \quad (1.9)$$

avec k_b la constante de Boltzmann constant et μ_{air} la viscosité dynamique de l'air.

Régime moléculaire libre

Si d_{p_1} et $d_{p_2} \ll \lambda_{\text{air}}$, le noyau de coagulation est donné par

$$K_{12} = \frac{\pi}{4}(d_{p_1} + d_{p_2})^2(\bar{c}_1^2 + \bar{c}_2^2)^{\frac{1}{2}}, \quad (1.10)$$

m_i et $\bar{c}_i$ désignent respectivement la masse de l'aérosol i et sa vitesse quadratique moyenne, donnée par

$$\bar{c}_i = \left(\frac{8k_b T}{\pi m_i} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (1.11)$$

Régime de transition

Si d_{p_1} et $d_{p_2} \sim \lambda_{\text{air}}$, on corrige le noyau de coagulation du régime continu par un coefficient β (Fuchs [1964])

$$\beta = \frac{d_{p_1} + d_{p_2}}{d_{p_1} + d_{p_2} + 2(g_1^2 + g_2^2)^{\frac{1}{2}}} + \frac{8(D_1 + D_2)}{(\bar{c}_1^2 + \bar{c}_2^2)^{\frac{1}{2}}(d_{p_1} + d_{p_2})}, \quad (1.12)$$

avec

$$g_i = \frac{1}{3d_{p_i}l_i} \left[(d_{p_i} + l_i)^3 - (d_{p_i}^2 + l_i^2)^{\frac{3}{2}} \right] - d_{p_i}, \quad l_i = \frac{8D_i}{\pi\bar{c}_i}. \quad (1.13)$$

Le coefficient de diffusion dans l'air est également corrigé, le nouveau coefficient de diffusion D_i étant

$$D_i = \frac{5 + 4K_{n_i} + 6K_{n_i}^2 + 18K_{n_i}^3}{5 - K_{n_i} + (8 + \pi)K_{n_i}^2}, \quad K_{n_i} = \frac{2\lambda_{\text{air}}}{d_{p_i}}. \quad (1.14)$$

1.2.2.2 Condensation/évaporation

Expression du flux de masse

Le flux de masse I_i est modélisé classiquement selon

$$I_i = \underbrace{2\pi D_i^g d_p f(K_{n_i}, \alpha_i)}_{\text{condensation kernel}} \left(c_i^g - c_i^s(d_p, t) \right). \quad (1.15)$$

D_i^g et c_i^g sont respectivement le coefficient de diffusion dans l'air et la concentration de l'espèce gazeuse (volatile) X_i .

La concentration c_i^s est celle du gaz à la surface de l'aérosol, supposée être à un équilibre thermodynamique *local* avec la composition interne de l'aérosol

$$c_i^s(d_p, t) = \eta(d_p) c_i^{eq}(m_1, \dots, m_{n_e}, RH, T). \quad (1.16)$$

$\eta(d_p)$ est un coefficient correctif lié à l'effet Kelvin (effet de courbure), donné par

$$\eta(d_p) = \exp\left(\frac{4\sigma v_p}{R_g T d_p}\right), \quad (1.17)$$

avec σ la tension de surface. Cette équation exprime le fait que la pression de vapeur saturante sur une surface courbe est toujours supérieure à celle de la même substance sur une surface plane. En effet, la pression de vapeur saturante est une fonction décroissante de l'énergie nécessaire pour séparer une molécule des forces d'attraction exercées par ses voisines et la ramener dans la phase gazeuse. Or, sur une surface courbe, une molécule a moins de molécules adjacentes que sur une surface plane.

La fonction f est la fonction de Fuchs-Sutugin et décrit les effets non-continus (Dahneke [1983]). Elle dépend du nombre de Knudsen de l'espèce X_i , K_{n_i} , et du coefficient d'accommodation α_i :

$$f(K_{n_i}, \alpha_i) = \frac{1 + K_{n_i}}{1 + 2K_{n_i}(1 + K_{n_i})/\alpha_i}, \quad K_{n_i} = \frac{2\lambda_i}{d_p}, \quad (1.18)$$

avec λ_i le libre parcours moyen du gaz X_i dans l'air.

Pour des valeurs élevées de K_{n_i} , f est proche de $\alpha_i/2K_{n_i}$, ce qui conduit à l'expression suivante du flux de masse dans le cas du régime moléculaire libre :

$$I_i = \alpha_i \frac{\bar{c}_i^g}{4} \pi d_p^2 \left(c_i - c_i^s(d_p) \right), \quad (1.19)$$

avec $\bar{c}_i^g$ la vitesse quadratique moyenne de l'espèce gazeuse X_i dans l'air, donnée par

$$D_i^g = \frac{\lambda_i \bar{c}_i^g}{2}. \quad (1.20)$$

Calcul de l'équilibre thermodynamique local

Le point-clé est donc le calcul des concentrations à l'équilibre thermodynamique local, $c_i^{eq}(m_1, \dots, m_{n_e}, RH, T)$.

La version actuelle du modèle développé ne prend pas en compte le mélange entre partie inorganique et partie organique de l'aérosol. En pratique, les équilibres thermodynamiques sont supposés avoir lieu indépendamment pour les deux parties.

L'équilibre thermodynamique local de la partie inorganique est calculé dans notre modèle à l'aide du modèle ISORROPIA (Nenes et al. [1998b]). On peut aussi citer d'autres modèles de thermodynamique des inorganiques tels que EQSAM (Metzger et al. [2002b]) et EQUISOLV II (Jacobson et al. [1996]). Le choix d'ISORROPIA s'est fait sur des critères de temps calcul. Cependant, il s'avère moins stable que les autres car

il comporte nombreux seuils. En effet, ISORROPIA calcule les humidités relatives de déliquescence mutuelle (MDRH, *Mutal Deliquescence Relative Humidity*), c'est-à-dire l'humidité relative à partir de laquelle les sels passent de la phase liquide à la phase solide, pour un mélange de plusieurs sels grâce à des tabulations des divers états possibles (méthode de résolution par domaines). Ces tabulations couvrent la majorité des points possibles de MDRH mais pas tous. Par exemple, le point de MDRH pour le mélange $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-NH}_4\text{Cl-Na}_2\text{SO}_4\text{-NaCl-NaNO}_3$ est inconnu.

Le modèle thermodynamique relatif à la partie organique est lié à une hypothèse d'*absorption* relativement simple (suivant Schell [2000]; Schell et al. [2001b], voir la section 1.2.2.5).

La relation ZSR donne la masse d'eau dans l'aérosol (en kg par m^{-3} d'air) en fonction des concentrations C_i des électrolytes i (en moles par volume d'air), la molalité $m_{i,0}$ (en mol kg^{-1}) d'une solution aqueuse ne contenant que l'électrolyte i et ayant une activité $a_w = \text{RH}/100$

$$W = \sum_i \frac{C_i}{m_{i,0}(a_w)}. \quad (1.21)$$

Cette relation est utilisée par le modèle thermodynamique pour calculer le contenu en eau liquide en fonction des seuls composés inorganiques.

Cette hypothèse est une faiblesse du modèle actuel car le comportement des divers composés par rapport à l'eau est relativement mal représenté : seuls des composés inorganiques sont supposés être hydrophiles (le contenu en eau liquide ne dépend que des concentrations inorganiques) alors que des travaux (Griffin et al. [2002b,a]; Pun et al. [2002]; Varutbangkul et al. [2006]; Gysel et al. [2004]) montrent le rôle de certains composés organiques secondaires qui commencent à être pris en compte dans les modèles (Pun et Seigneur [2007]).

Enfin, des corrections spécifiques peuvent être appliquées dans le cas d'un aérosol liquide (limitation du flux H^+). Dans le cas d'un aérosol solide, le calcul est effectué à partir des réactions à l'interface entre l'aérosol et le gaz (Pilinis et al. [2000]).

1.2.2.3 Nucléation

Pour la nucléation binaire de l'acide sulfurique et de l'eau, deux paramétrisations sont utilisées : celle de Kulmala (Kulmala et al. [1998]) et celle de Vehkamäki (Vehkamäki et al. [2002]). La nucléation ternaire de l'acide sulfurique (H_2SO_4), de l'ammoniac (NH_3) et de l'eau est aussi modélisée, avec la paramétrisation de Napari (Napari et al. [2002]). Ces différentes paramétrisations diffèrent dans le calcul du taux de nucléation J , qui peut être de plusieurs ordres de grandeur plus grand pour la nucléation ternaire que pour la nucléation binaire.

Le aérosols créés lors de la nucléation sont assignés à la première section. Il faut alors que le spectre de diamètre considéré prennent en compte ces nanoparticules. Bien que le diamètre de nucléation soit donné par les paramétrisations de Vehkamäki et de Napari, il n'est pas utilisé. Il est souvent de l'ordre de $0.001 \mu\text{m}$. Or dans les configurations classiques du modèle à l'échelle continentale et régionale, le diamètre minimum simulé est de $0.01 \mu\text{m}$ (voir le chapitre 2). Cela justifie le fait que la nucléation est souvent omise.

1.2.2.4 Chimie en phase aqueuse

La description de la chimie en phase aqueuse est cruciale, notamment pour pouvoir avoir une bonne représentation du cycle du sulfate. En effet, les principales réactions transforment les composés soufrés ayant un nombre d'oxydation de 4 appelés S(IV) (comme HSO_3^-), en composé S(VI) dont le nombre d'oxydation est 6 (comme SO_4^{2-}).

Nous utiliserons par la suite deux modèles de chimie en phase aqueuse. Le premier est un modèle simplifié, où seulement deux réactions transformant le S(IV) en S(VI) sont modélisées. Le second est le modèle VSRM (*Variable Size Resolved Model*), qui repose en partie sur le mécanisme chimique développé par la Carnegie Mellon University (CMU) mais s'appuie également (pour les paramétrisations et le volet numérique) sur les travaux suivants : Djouad et al. [2002]; Sportisse et Djouad [2003]; Djouad et al. [2003a] et Djouad et al. [2003b].

Les deux modèles reposent sur le même principe, décrit ci-dessous. Ils nécessitent tous les deux le calcul de pH . Puis le modèle simplifié et VSRM seront décrits brièvement.

Principe de la paramétrisation

La microphysique étant paramétrisée et non pas résolue ¹, une hypothèse de condensation/évaporation instantanée (au sein d'un pas de temps du modèle) est effectuée, l'objectif étant avant tout de modéliser l'impact de la chimie en phase aqueuse sur la partie activée du spectre d'aérosols.

Les processus suivants sont donc modélisés :

1. Le contenu en eau liquide d'un nuage est calculé à partir de la fraction en eau liquide contenu dans l'air, de la pression et de la température (loi des gaz parfaits). Lorsque le contenu en eau liquide du nuage dépasse une valeur seuil (de l'ordre de 0.05 g m^{-3}), la maille de calcul est supposée contenir un nuage et une partie du spectre d'aérosols est activée.

Pour des raisons de temps calcul, nous avons choisi de prendre une distribution monomodale pour l'activation, avec les caractéristiques suivantes : le diamètre d'activation est $d_{activ}=0.7 \text{ }\mu\text{m}$ et les aérosols activés sont projetés sur une distribution monomodale de diamètre médian $0.4 \text{ }\mu\text{m}$ et de variance $1.8 \text{ }\mu\text{m}$. Les tests menés dans Fahey [2003] montrent la faible dépendance à la caractérisation de cette distribution.

Les gouttes de nuage sont supposées être de taille fixe, la valeur par défaut du diamètre étant $d_c=20 \text{ }\mu\text{m}$.

Le contenu des aérosols activés se retrouvent dans les gouttes de nuage ainsi formées.

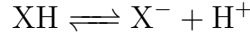
2. Les processus de transfert de masse entre la phase gazeuse et la goutte de nuage et la chimie en phase aqueuse sont ensuite résolus (modèle simplifié ou VSRM).
3. La goutte de nuage est ensuite « reprojetée » sur le spectre initial d'aérosols, ce qui correspond à une hypothèse d'évaporation instantanée.

Calcul du pH

¹Un modèle de microphysique des nuages n'est pas utilisé en tant que tel.

De nombreuses réactions réversibles de dissociation ionique sont supposées être à l'équilibre (car très rapides). Cela permet de définir, pour des espèces à l'équilibre de Henry, des constantes de Henry effectives, fonction de la concentration en H^+ .

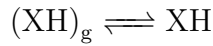
Si l'espèce XH (par exemple HNO_2), à l'équilibre de Henry, participe à une réaction de dissociation ionique



de constante d'équilibre K , on a alors

$$[XH] = (\mathcal{H}RT)[(XH)_g], \quad \frac{[X^-][H^+]}{[XH]} = K, \quad (1.22)$$

où $\mathcal{H}$ est la constante de Henry de l'équilibre



et sous contrainte de conservation de la masse initiale $[XH] + [(XH)_g] = [\Sigma]$, avec $[\Sigma]$ la concentration totale (pour les deux phases).

On a alors aisément

$$[XH] = \frac{[H^+][\Sigma]}{[H^+] + K}, \quad [X^-] = \frac{K[\Sigma]}{[H^+] + K}. \quad (1.23)$$

Le calcul de H^+ est effectué à l'aide de la relation d'électroneutralité. Celle-ci apparaît sous la forme d'une équation algébrique non linéaire en H^+ à résoudre

$$f_{\text{electroneutralité}}(H^+) = 0. \quad (1.24)$$

Cette équation est résolue à l'aide d'une méthode de bisection. En cas de non convergence, une valeur par défaut de $pH = 4.16$ est prise (Jacob [1986]).

1. VSRM

Description du modèle diphasique

On note c_a et c_g les concentrations en phase aqueuse et gazeuse, respectivement. Le modèle diphasique est donné par le système suivant d'équations d'évolution :

$$\begin{aligned} \frac{dc_g}{dt} &= \chi_g(c_g) + Lk_{mt}\left(\frac{c_a}{\mathcal{H}RT} - c_g\right), \\ \frac{dc_a}{dt} &= \chi_a(c_a) - k_{mt}\left(\frac{c_a}{\mathcal{H}RT} - c_g\right), \end{aligned} \quad (1.25)$$

avec χ_g et χ_a les cinétiques en phase gazeuse et aqueuse, respectivement, $\mathcal{H}$ la constante de Henry, L le contenu en eau liquide et k_{mt} la constante paramétrisant le transfert de masse.

Le modèle de chimie en phase aqueuse est celui décrit dans Strader et al. [1998]. Il contient 18 espèces en phase gazeuse et 28 espèces en phase aqueuse. La chimie en phase aqueuse est donnée par 99 réactions chimiques résolues dynamiquement et 17 réactions de dissociation ionique supposées être à l'équilibre. On se réfère au tableau 1.2.

Le traitement est différencié selon les espèces et on distingue :

- les espèces résolues dynamiquement (les équations d'évolution sont intégrées en tant que telles) ;
- les espèces supposées être à l'équilibre de Henry pour le transfert de masse (voir le paragraphe suivant) ;
- les espèces pour lesquelles on fait l'hypothèse que les processus diphasiques ne feront pas évoluer la concentration au premier ordre (concentrations supposées constantes pour ce processus) ;
- les espèces supposées être à l'état quasi-stationnaire (QSSA) et pour lesquelles, au premier ordre, les concentrations sont supposées être négligeables ;
- les espèces en phase gazeuse supposées être dissoutes complètement.

Phase aqueuse	Traitement	Phase gazeuse	Traitement
S(IV)	dynamique	SO ₂	dynamique
S(VI)	dynamique	H ₂ SO ₄	dissoute
N(III)	équilibre	HNO ₂	équilibre
N(V)	dynamique	HNO ₃	dissolution
CO ₂	équilibre	CO ₂	constant
H ₂ O ₂	dynamique	H ₂ O ₂	dynamique
HCHO	dynamique	HCHO	dynamique
HCOOH	dynamique	HCOOH	dynamique
NO	constant	NO	constant
NO ₂	constant	NO ₂	constant
O ₃	constant	O ₃	constant
PAN	constant	PAN	constant
HCl	dynamique	HCl	dissolution
OH	QSSA	OH	QSSA
HO ₂	QSSA	HO ₂	QSSA
NO ₃	QSSA	NO ₃	QSSA
NH ₃	dynamique	NH ₃	dynamique
CH ₃ O ₂	constant	CH ₃ O ₂	constant
ClOH ⁻	QSSA		
SO ₄ ²⁻	QSSA		
SO ₅ ⁻	QSSA		
HSO ₅ ⁻	dynamique		
HMSA	dynamique		
CO ₃ ⁻	QSSA		
Fe ₃ ⁺	constant		
Na ⁺	constant		
Ca ²⁺	constant		
Mn ²⁺	constant		

TAB. 1.2 – Espèces du modèle diphasique

Ions

4 ions sont éventuellement prises en compte : Fe³⁺, Mn²⁺, Na⁺ et Ca²⁺. Na⁺ cor-

respond au sodium contenu dans l'aérosol et calculé par le modèle d'aérosol lui-même. Les trois autres sont calculés comme des fractions du contenu en matière minérale (le contenu en sable, MD, de l'aérosol activé) : respectivement 0.003% pour le Fe^{3+} , 0.001% pour le Mn^{2+} et 0% pour le Ca^{2+} dans la configuration actuelle.

Modélisation du transfert de masse

Le transfert de masse pour les 17 espèces en phase gazeuse est donné par la paramétrisation

$$\frac{1}{k_{mt}} = \frac{r_c^2}{3D^g} + \frac{4r_c}{3\bar{c}^g\alpha}, \quad (1.26)$$

avec, pour le gaz considéré, D^g le coefficient de diffusion en phase gazeuse, $\bar{c}^g$ la vitesse thermique et α le coefficient d'accommodation. r_c est le rayon de la goutte d'eau.

Une partie du transfert de masse est extrêmement rapide et des hypothèses d'équilibre instantanées peuvent se substituer à l'équation d'évolution (Djouad et al. [2003b]).

Dans le cas d'un équilibre, on a donc

$$c_a = \mathcal{H}RT c_g. \quad (1.27)$$

Résolution des équations diphasiques

Nous utilisons une méthode de *splitting*, la cinétique en phase gazeuse, donnée par le terme χ_g étant résolue par ailleurs. Les autres termes sont résolus par un schéma numérique approprié, DVODE ou ROS2 (suivant Djouad et al. [2002]).

2. Modèle simplifié

Le modèle simplifié compte moins d'espèces que le modèle précédent. Les espèces gazeuses prises en compte sont : SO_2 , HNO_3 , CO_2 , O_3 et H_2O_2 . Ces mêmes espèces peuvent exister sous forme aqueuse : $\text{SO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{SO}_2(\text{aq})$ par exemple.

Les ions pris en compte sont : H^+ , OH^- , HSO_3^- , SO_3^{2-} , HSO_4^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} . Le calcul des concentrations ioniques et du pH est fait comme décrit précédemment.

Calcul des concentrations aqueuses

Les concentrations aqueuses de SO_2 , HNO_3 , CO_2 , O_3 et H_2O_2 sont calculées grâce aux équilibre de Henry ($\mathcal{H}_A$ constante de Henry de l'espèce A) :

– CO_2 , O_3 et H_2O_2 par la formule simple :

$$[A(\text{aq})] = \mathcal{H}_A p_A$$

où p_A est la pression partielle de A sous sa forme gazeuse (en atm) et $[A(\text{aq})]$ est la concentration de A sous sa forme aqueuse (en $\text{mol l}_{\text{eau}}^{-1}$).

- La concentration aqueuse de HNO_3 est calculée à partir de la pression partielle du nitrate totale, c'est-à-dire de la somme la concentration gazeuse de HNO_3 et de la concentration du nitrate dans l'aérosol. En considérant que

$$\frac{p_{\text{HNO}_3}^{\text{tot}}}{RT} = \frac{p_{\text{HNO}_3}^{\text{gaz}}}{RT} + ([\text{HNO}_3(\text{aq})] + [\text{NO}_3^-])w_l, \quad (1.28)$$

$$[\text{HNO}_3(\text{aq})] = \mathcal{H}_{\text{HNO}_3} \times p_{\text{HNO}_3}^{\text{gaz}}, \quad (1.29)$$

$$[\text{NO}_3^-] = kd_{\text{HNO}_3} \frac{[\text{HNO}_3(\text{aq})]}{[\text{H}^+]}, \quad (1.30)$$

alors

$$[\text{HNO}_3(\text{aq})] = \frac{\mathcal{H}_{\text{HNO}_3}}{1 + w_l \mathcal{H}_{\text{HNO}_3}^* RT} p_{\text{HNO}_3}^{\text{tot}}, \quad (1.31)$$

$$[\text{NO}_3^-] = \frac{kd_{\text{HNO}_3}}{[\text{H}^+]} \frac{\mathcal{H}_{\text{HNO}_3}}{1 + L \mathcal{H}_{\text{HNO}_3}^* RT}, \quad (1.32)$$

où L est le contenu en eau liquide en litre d'eau par litre d'air, kd_{HNO_3} la vitesse de dissociation pour le HNO_3 et $\mathcal{H}_{\text{HNO}_3}^*$ est la constante de Henry effective définie par :

$$\mathcal{H}_{\text{HNO}_3}^* = \mathcal{H}_{\text{HNO}_3} \left(1 + \frac{kd_{\text{HNO}_3}}{[\text{H}^+]} \right). \quad (1.33)$$

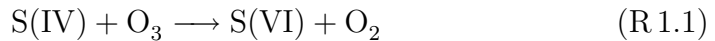
Les valeurs des constantes de Henry peuvent être trouvées dans le tableau donné dans Seinfeld et Pandis [1998] pages 341-342.

Formation de S(VI) à partir du S(IV)

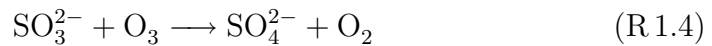
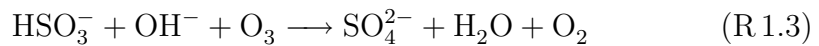
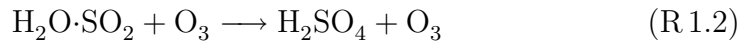
Dans le modèle simplifié, on ne garde que 2 réactions d'oxydation du S(IV) pour créer du S(VI), c'est à dire du sulfate.

(a) Réaction O_3 -S(IV) :

La réaction :



représente en fait les trois réactions suivantes



Le taux de cette réaction utilisé dans VSRM (donné dans Seinfeld et Pandis [1998] pages 363-364) est

$$R_{\text{O}_3} = ko^{(0)}[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] + ko^{(1)}[\text{HSO}_3^-] + ko^{(2)}[\text{SO}_3^{2-}], \quad (1.34)$$

où $ko^{(0)}$, $ko^{(1)}$ et $ko^{(2)}$ sont respectivement les vitesses des réactions R 1.2, R 1.3 et R 1.4. Elles sont dépendantes de la température par la relation

$$k(T) = k(298\text{ K}) \left[\frac{\Delta k}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (1.35)$$

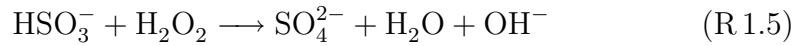
On donne les vitesses suivantes :

- $ko^{(0)}(298\text{ K}) = 2.4 \times 10^4 \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $\Delta ko_0/R = 0.0\text{ K}$,
- $ko^{(1)}(298\text{ K}) = 3.7 \times 10^5 \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $\Delta ko_1/R = -5530\text{ K}$,
- $ko^{(2)}(298\text{ K}) = 1.5 \times 10^9 \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $\Delta ko_2/R = -5280\text{ K}$.

Avec des pH considérés pour des conditions atmosphériques classiques (typiquement entre 3 et 6), HSO_3^- est le plus abondant dans la gouttelette et seule la réaction (R 1.3) est prise en compte (Finlayson-Pitts et Pitts [1986]; Walcek et Taylor [1986]).

(b) Réaction H_2O_2 -S(IV) :

Dans VSRM, le taux de réaction pour la réaction H_2O_2 -S(IV)



est

$$R_{\text{H}_2\text{O}_2} = -\frac{k_c \times [\text{HSO}_3^-][\text{H}_2\text{O}_2]}{1 + 16[H+]}. \quad (1.36)$$

avec k_c dépendant de la température selon l'équation (1.35) avec $[k_c(298\text{ K})] = 1.3 \times 10^6 \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\Delta k_c/R = -4430\text{ K}$.

On pourra trouver des taux de réaction différents dans Seinfeld et Pandis [1998] et Walcek et Taylor [1986].

On obtient ainsi un taux de réaction total

$$\frac{d[\text{S(IV)}]}{dt} = \left(\frac{d[\text{S(IV)}]}{dt} \right)_{\text{O}_3} + \left(\frac{d[\text{S(IV)}]}{dt} \right)_{\text{H}_2\text{O}_2} = - (R_{\text{O}_3} + R_{\text{H}_2\text{O}_2}), \quad (1.37)$$

que l'on résout par un schéma explicite selon :

$$[\text{S(IV)}]_{t_0+\Delta t} = [\text{S(IV)}]_{t_0} + \Delta t \frac{d[\text{S(IV)}]}{dt}. \quad (1.38)$$

Les différences entre ces deux modèles seront évaluées au cours de l'analyse de sensibilité du chapitre 4.

1.2.2.5 Formation des Composés Organiques Semi-Volatils

Principe

L'oxydation des COV conduit à des espèces de plus en plus fonctionnalisées, fortement polarisées et à pression de vapeur saturante plus faibles, les *Composés Organiques Semi-Volatils* (COSV).

La version actuelle du modèle d'aérosols SIREAM utilise une formulation « empirique » fondée sur des rendements et l'ajout de produits doubles dans certaines réactions d'oxydation du mécanisme en phase gazeuse (en l'occurrence, le mécanisme gazeux RACM). Elle s'appuie notamment sur les valeurs proposées dans le modèle SORGAM (Schell et al. [2001b]; Schell [2000]).

Réactions en phase gazeuse

Des « produits doubles » ont été rajoutés à quelques réactions d'oxydation par OH, O₃ et NO₃ afin de représenter les COSV. Huit classes de COSV supplémentaires sont ainsi représentées dans le tableau (1.3).

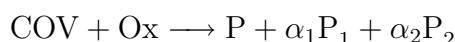
COV	produit P ₁	produit P ₂
Aromatique	ARO ₁	ARO ₂
α-Apinène	API ₁	API ₂
Limonène	LIM ₁	LIM ₂
Alkène	ALK ₁	
Oléfine	OLE ₁	

TAB. 1.3 – Composés Organiques Semi-Volatils rajoutées à RACM.

Une réaction du type



avec Ox un oxydant parmi OH, O₃ ou NO₃ a ainsi été modifiée en



avec P₁ et P₂ les COSV formés. Éventuellement, $\alpha_2 = 0$ dans les cas où on ne précise pas de produit P₂.

L'ensemble des réactions modifiées peut être trouvée dans le tableau 1.4.

Partition

Soit n_{OM} le nombre de composés organiques dans la phase particulaire (espèces primaires et secondaires).

On suppose que les espèces organiques forment un *mélange idéal*. On a alors pour l'espèce i

$$(q_i)_g = \gamma_i (x_i)_a q_i^{sat}, \quad (1.39)$$

avec q_i^{sat} la concentration massique saturante de l'espèce i dans un mélange pur, $(x_i)_a$ la fraction molaire de l'espèce i dans le mélange organique particulaire et γ_i le coefficient d'activité de l'espèce i dans la phase organique (pris égal à 1 en l'absence d'autres informations).

COV	Ox	« Double produit »
HC ₈	OH	0.048 ALK ₁
OLT	OH	0.008 OLE ₁
OLI	OH	0.008 OLE ₁
API	OH	0.006384 API ₁ + 0.054948 API ₂
LIM	OH	0.037164 LIM ₁ + 0.056316 LIM ₂
TOL	OH	0.039 ARO ₁ + 0.108 ARO ₂
XYL	OH	0.039 ARO ₁ + 0.108 ARO ₂
CSL	OH	0.039 ARO ₁ + 0.108 ARO ₂
CSL	NO ₃	0.039 ARO ₁ + 0.108 ARO ₂
OLT	NO ₃	0.008 OLE ₁
OLI	NO ₃	0.008 OLE ₁
OLT	O ₃	0.008 OLE ₁
OLI	O ₃	0.008 OLE ₁
API	O ₃	0.021588 API ₁ + 0.185811 API ₂
LIM	O ₃	0.125673 LIM ₁ + 0.190437 LIM ₂

TAB. 1.4 – Modifications du mécanisme gazeux RACM pour représenter la formation des COSV. La nomenclature chimique est celle de Stockwell et al. [1997].

$(x_i)_a$ est calculé par

$$(x_i)_a = \frac{\frac{(q_i)_a}{M_i}}{\frac{q_{OM}}{M_{OM}}} = \frac{\frac{(q_i)_a}{M_i}}{\sum_{j=1}^{j=n_{OM}} \frac{(q_j)_a}{M_j} + \frac{(q_{POA})_a}{M_{POA}}} \quad (1.40)$$

avec q_{OM} la concentration totale de la matière organique (primaire et secondaire) présente dans la phase particulaire, à même de jouer le rôle de milieu absorbant. La masse molaire M_i du composé i est exprimée en $\mu\text{g mol}^{-1}$ (dans le même jeu d'unités que les concentrations massiques q_i) ; M_{OM} est la masse molaire moyenne de la matière organique en $\mu\text{g mol}^{-1}$. POA se rapporte à la matière organique primaire qui est supposée être non volatil.

q_i^{sat} est relié à la pression de vapeur saturante via

$$q_i^{sat} = \frac{M_i}{RT} p_i^{sat} . \quad (1.41)$$

Une manière analogue de procéder est de définir le coefficient de partition K_i (exprimé en $\text{m}^{-3} \mu\text{g}^{-1}$) selon

$$K_i = \frac{(q_i)_a}{q_{OM}(q_i)_g} . \quad (1.42)$$

K_i peut être relié aux conditions thermodynamiques et à la pression de vapeur saturante

$$K_i = \frac{RT}{p_i^{sat} \gamma_i(M_{OM})} . \quad (1.43)$$

Enfin, la pression de vapeur saturante $p_i^{sat}(T)$ est donnée par la loi de Clausius-Clapeyron

$$p_i^{sat}(T) = p_i^{sat}(298\text{ K}) \exp\left(-\frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right) \quad (1.44)$$

avec ΔH_{vap} l'enthalpie de vaporisation. Les valeurs utilisées sont dans le tableau 1.5.

Espèce	$p_i^{sat}(298\text{ K})$ [Pa]	ΔH_{vap} [J mol ⁻¹]	Masse molaire [g mol ⁻¹]
ARO ₁	5.710 ⁻⁵	1560.	150.
ARO ₂	1.610 ⁻³	1560.	150.
ALK ₁	5.010 ⁻⁶	1560.	140.
OLE ₁	5.010 ⁻⁶	1560.	140.
API ₁	4.010 ⁻⁶	1560.	184.
API ₂	1.710 ⁻⁴	1560.	184.
LIM ₁	2.510 ⁻⁵	1560.	200.
LIM ₂	1.210 ⁻⁴	1560.	200.

TAB. 1.5 – Données thermodynamiques pour les COSV.

Calcul des concentrations d'équilibre

L'équilibre entre les gaz et l'aérosol se fait à deux niveaux : localement on calcule la concentration du gaz à la surface de l'aérosol et globalement on résout l'équilibre entre le gaz et la masse d'espèces organiques dans l'aérosol.

- Équilibre thermodynamique local : la concentration massique de gaz en équilibre local (à la surface de l'aérosol) avec la composition interne des aérosols est directement donnée par l'équation (1.39).
- Équilibre thermodynamique global : l'équilibre global entre un gaz et un mélange organique est donné par l'équation (1.39) complétée de la relation de conservation de la masse

$$\sum_{j=1}^{j=n_{OM}} (q_j)_a + (q_j)_a = (q_j)_{tot} \quad (1.45)$$

avec $(q_j)_{tot}$ la concentration massique totale (pour les deux phases) à répartir. Ceci conduit, avec l'équation (1.40), à un système de n_{OM} équations algébriques du second degré de la forme

$$-a_i ((q_i)_a)^2 + b_i (q_i)_a + c_i = 0 \quad (1.46)$$

où les coefficients dépendent des concentrations $\{(q_j)_a\}_{j \neq i}$ via

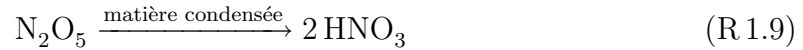
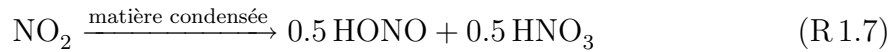
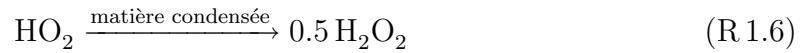
$$\begin{aligned} a_i &= \frac{1}{M_i}, \\ b_i &= \frac{q_i^{sat}}{M_i} - \Sigma_i, \\ c_i &= q_i^{sat} \Sigma_i, \end{aligned} \quad (1.47)$$

$$\text{avec } \Sigma_i = \sum_{j=1, j \neq i}^{j=n_{OM}} \frac{(q_j)_a}{M_j} + \frac{(q_{POA})_a}{M_{POA}}.$$

Le système d'équations algébriques est résolu de manière itérative par une méthode du point fixe en prenant les valeurs exactes successives de l'équation du second degré (1.46) (dont il est aisé de vérifier qu'il existe une unique racine positive).

1.2.2.6 Réactions hétérogènes

Les réactions à la surface de la matière condensée (particules et gouttelettes de nuages ou de brouillard) peuvent avoir un impact significatif sur l'ozone et les aérosols. Sur la base des travaux de Jacob (Jacob [2000]), ces processus sont habituellement modélisés sous la forme d'une cinétique du premier ordre pour les réactions suivantes :



Modélisation de la cinétique hétérogène

La vitesse cinétique du premier ordre est modélisée pour la réaction hétérogène affectant l'espèce gazeuse i selon

$$k_i = \left(\frac{a}{D_i^g} + \frac{4}{\bar{c}_i^g \gamma} \right)^{-1} S_a \quad (1.48)$$

avec a le rayon de la particule considérée, D_i^g le coefficient de diffusion moléculaire du gaz dans l'air, $\bar{c}_i^g$ la vitesse moléculaire moyenne du gaz dans l'air, γ la probabilité de la réaction considérée et S_a la surface de la matière condensée (intégrée sur toute la distribution) par volume d'air.

γ dépend fortement de la composition et de la distribution en taille des aérosols. Comme la paramétrisation de Jacob [2000] est proposée pour des modèles dont l'objectif est la simulation de l'ozone (et de la phase gazeuse photochimique) et que les incertitudes sont très fortes, l'approche adoptée est de ne pas prendre des valeurs fixées par défaut mais de pouvoir faire varier les coefficients γ dans les plages de grandeur conseillées (tableau 1.6).

Traitement des aérosols

Dans le CTM POLAIR3D, le choix a été fait, notamment pour des raisons de stabilité (tests non rapportés ici), d'intégrer ces réactions de manière couplée à la phase gazeuse. Les vitesses de réactions sont calculées par une fonction de la distribution en taille des

	Valeur par défaut	Variations
γ_{HO_2}	0.2	[0.1-1]
γ_{NO_2}	10^{-4}	$[10^{-6}-10^{-3}]$
γ_{NO_3}	10^{-3}	$[2 \cdot 10^{-4}-10^{-2}]$
$\gamma_{\text{N}_2\text{O}_5}$	0.03	[0.1-1]

TAB. 1.6 – Plages de grandeur pour les valeurs de γ (réactions hétérogènes).

aérosols, où on somme les k_i obtenus pour chaque section (S_a variant d’une section à une autre).

Sur la base de plusieurs simulations, la valeur de γ_{NO_3} , initialement recommandée dans Jacob [2000] (à savoir 0.1), s’est avérée être trop élevée, ce qui conduit à de fortes valeurs de nitrate dans les aérosols. Suite à des échanges avec D.J. Jacob et son équipe, nous avons finalement choisi de prendre $\gamma_{\text{NO}_3} = 0.03$. De même, la réaction (R 1.7) n’est pas prise en compte dans les nuages.

Traitement des gouttes de nuage

Les gouttes de nuage sont considérées comme ayant un diamètre constant $d_c = 20 \mu\text{m}$. Les tests dans Fahey [2003] ne montrent pas une forte dépendance à ce choix.

1.2.3 Le modèle SIREAM (Size REsolved Model)

1.2.3.1 Quelques spécificités du modèle résolu

On ne s’intéresse dans toute la suite qu’à la dynamique des aérosols, c’est-à-dire aux processus de nucléation, condensation/évaporation et coagulation. Les autres processus sont modélisés et simulés par ailleurs.

On détaille ici, avant de passer à la résolution numérique à proprement parler, quelques spécificités du modèle résolu :

- la distinction entre composition externe et composition interne ;
- la description en logarithme de la masse sèche ;
- le calcul résolu d’une masse volumique de l’aérosol en fonction de sa composition ;

Formulation du modèle

On distingue :

- la *composition externe* en espèces chimiques : les composés $\{X_i\}_{i=1,n_e}$ font alors référence à une *famille* d’espèces chimiques, regroupant tous les états physico-chimiques dans lequel peut se trouver l’espèce en phase condensée (liquide, solide ou ionisé).
- la *composition interne* en espèces chimiques $\{X_{ij}^{\text{int}}\}_j$ qui donne la répartition de chaque espèce chimique X_i entre ses différents états.

On note n_c le nombre total d’espèces physico-chimiques de l’aérosol (dissoutes, ioniques ou solides).

On rappelle les équations de la GDE, déjà présentées au paragraphe précédent, pour la composition externe :

- Distribution numérique d'aérosols :

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t}(m, t) = & \frac{1}{2} \int_{m_0}^{m-m_0} K(u, m-u) n(u, t) n(m-u, t) du \\ & - n(m, t) \int_{m_0}^{\infty} K(m, u) n(u, t) du - \frac{\partial(I_0 n)}{\partial m}. \end{aligned} \quad (1.49)$$

- Distribution massique d'aérosols pour le composé X_i :

$$\begin{aligned} \frac{\partial q_i}{\partial t}(m, t) = & \int_{m_0}^{m-m_0} K(u, m-u) q_i(u, t) n(m-u, t) du \\ & - q_i(m, t) \int_{m_0}^{\infty} K(m, u) n(u, t) du \\ & - \frac{\partial(I_0 q_i)}{\partial m} + I_i(m_1, \dots, m_{n_c}, t) n(m, t). \end{aligned} \quad (1.50)$$

- Concentration gazeuse en composé semi-volatil X_i :

$$\frac{\partial c_i^g}{\partial t} = -m_i(m_0, t) J_0(t) - \int_{m_0}^{\infty} (I_i n)(m, t) dm. \quad (1.51)$$

- Conservation de la masse en X_i :

$$\int_{m_0}^{\infty} q_i(m, t) dm + c_i^g \triangleq K_i. \quad (1.52)$$

- Conditions aux limites en m_0 :

$$(I_0 n)(m_0, t) = J_0(t), \quad (I_0 q_i)(m_0, t) = m_i(m_0, t) J_0(t). \quad (1.53)$$

avec K_i la masse totale en X_i du système gaz/aérosols.

La chimie interne de l'aérosol conservant la masse totale en X_i , elle n'apparaît pas dans les équations de la GDE.

La composition interne est déterminée par l'équilibre thermodynamique, résolu par le modèle ISORROPIA (Nenes et al. [1998b]) pour la phase inorganique et SORGAM (Schell et al. [2001b]) pour la phase organique.

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 pour les autres espèces chimiques et on considèrera en première approximation que $I_{H_2O} \simeq 0$. L'eau n'est donc pas résolue par une équation (1.52) mais par l'équilibre thermodynamique (relation ZSR, équation (1.21)).

Une conséquence est que la masse m de l'aérosol désigne à présent sa masse *sèche* ; de même la vitesse de grossissement I_0 ne tient plus compte du transfert de masse en eau.

Échelle logarithmique

Afin de réduire le nombre d'ordres de grandeur à traiter pour la distribution en taille et de mieux représenter les petits aérosols, on utilise en général comme variable de taille le logarithme $x = \ln m$ de la masse sèche m de l'aérosol (Wexler et al. [1994]; Meng et al. [1998]; Gaydos et al. [2003]).

Les densités numériques et massiques par rapport à x sont respectivement définies par les égalités (on a gardé par souci de simplification les mêmes notations)

$$n(x, t) dx \triangleq n(m, t) dm, \quad q_i(x, t) dx \triangleq q_i(m, t) dm \quad (1.54)$$

ce qui permet de les relier aux densités précédentes

$$n(x, t) = mn(m, t), \quad q_i(x, t) = mq_i(m, t). \quad (1.55)$$

La densité numérique $n(x, t)$ s'exprime généralement en nombre d'aérosols par m^3 et les densités massiques $q_i(x, t)$ en $\mu g m^{-3}$.

Les équations de la GDE deviennent alors :

– Distribution numérique d'aérosols :

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t}(x, t) = & \int_{x_0}^{\tilde{x}} K(y, z) n(y, t) n(z, t) dy \\ & - n(x, t) \int_{x_0}^{\infty} K(x, y) n(y, t) dy - \frac{\partial(H_0 n)}{\partial x}. \end{aligned} \quad (1.56)$$

– Distribution massique d'aérosols pour le composé X_i :

$$\begin{aligned} \frac{\partial q_i}{\partial t}(x, t) = & \int_{x_0}^{\tilde{x}} K(y, z) [q_i(y, t) n(z, t) + n(y, t) q_i(z, t)] dy \\ & - q_i(x, t) \int_{x_0}^{\infty} K(x, y) n(y, t) dy - \frac{\partial(H_0 q_i)}{\partial x} + (I_i n)(x, t). \end{aligned} \quad (1.57)$$

– Concentration gazeuse en composé semi-volatil X_i :

$$\frac{dc_i^g}{dt}(t) = -m_i(x_0, t) J_0(t) - \int_{x_0}^{\infty} (I_i n)(x, t) dx. \quad (1.58)$$

– Conservation de la masse en X_i :

$$c_i^g(t) + \int_{x_0}^{\infty} q_i(x, t) dx = K_i. \quad (1.59)$$

– Conditions aux limites en $x_0 = \ln m_0$:

$$(H_0 n)(x_0, t) = J_0(t), \quad (H_0 q_i)(x_0, t) = m_i(x_0, t) J_0(t) \quad (1.60)$$

où H_0 , exprimée en s^{-1} , désigne la vitesse de grossissement logarithmique

$$H_0 = \frac{I_0}{m}. \quad (1.61)$$

Dans la suite, nous emploierons cette formulation logarithmique.

Masse volumique de l'aérosol

Les paramétrisations des processus de coagulation et condensation/évaporation dépendent explicitement du diamètre « réel » d_p de l'aérosol. Comme on ne connaît de celui-ci que sa composition massique interne $(m_1, \dots, m_{n_c})$, il est donc 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 (Wexler et al. [1994]; Pilinis et Seinfeld [1998]), ce qui permet de se ramener à la formule simple

$$\rho_p \frac{\pi d_p^3}{6} = \sum_{i=1}^{n_c} m_i. \quad (1.62)$$

La masse volumique peut cependant sensiblement varier entre espèces organiques, inorganiques et inertes. Aussi une distinction est parfois faite entre partie inorganique et organique (Pilinis et al. [2000])

$$\frac{\pi d_p^3}{6} = V_{\text{inorg}} + V_{\text{org}}, \quad V_{\text{inorg}} = \frac{1}{\rho_p^{\text{inorg}}} \sum_{i_{\text{inorg}}} m_i, \quad V_{\text{org}} = \frac{1}{\rho_p^{\text{org}}} \sum_{i_{\text{org}}} m_i. \quad (1.63)$$

Nous proposons une manière plus rigoureuse de calculer le volume de l'aérosol, également employée dans Jacobson [2002], 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

$$\frac{\pi d_p^3}{6} = V_{\text{liq}} + V_{\text{sol}}. \quad (1.64)$$

Comme 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

$$V_{\text{sol}} = \sum_{i_s} \frac{m_{i_s}}{\rho_{i_s}^*} \quad (1.65)$$

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

$$V_{\text{liq}} = \sum_{i_l} V_{i_l} n_{i_l} \quad (1.66)$$

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

$$V_{i_l} \simeq \frac{M_i}{\rho_{i_l}^*} \quad (1.67)$$

où M_i désigne la masse molaire de X_i et $\rho_{i_l}^*$ la masse volumique du liquide pur.

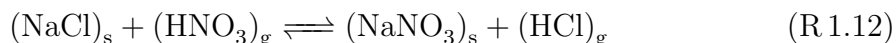
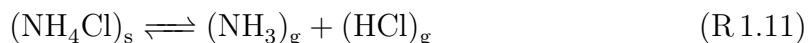
On donne dans le tableau 1.7 les masses volumiques des composants purs.

X_i	ρ_i	X_i	ρ_i^*
EC	2.25	NH ₄ Cl	1.53
MD(Si)	2.33	NaNO ₃	2.26
Na	0.97	NaHSO ₄	2.74
H ₂ SO ₄	1.84	Na ₂ SO ₄	2.7
HNO ₃	1.5	NH ₄ NO ₃	1.725
HCl	1.15	NH ₄ HSO ₄	1.78
NH ₃	0.91	(NH ₄) ₂ SO ₄	1.77
H ₂ O	1.0	(NH ₄) ₃ H(SO ₄) ₂	1.77
NaCl	2.165	SOA	1.3

TAB. 1.7 – Masse volumique des composants purs (en g cm⁻³).

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 à la surface de l'aérosol suivantes :



Les équations d'équilibre sont alors :

$$K_1 = c_{\text{NH}_3}^{eq} c_{\text{HNO}_3}^{eq}, \quad K_2 = c_{\text{NH}_3}^{eq} c_{\text{HCl}}^{eq}, \quad K_3 = \frac{c_{\text{HCl}}^{eq}}{c_{\text{HNO}_3}^{eq}} \quad (1.68)$$

Dans ce cas les modèles thermodynamiques inorganiques ne peuvent pas 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 NH₄NO₃ la seule réaction de surface est R 1.10, et seul le produit des concentrations d'équilibre K_1 est déterminé, laissant une infinité de solutions ($c_{\text{NH}_3}^{eq}, c_{\text{HNO}_3}^{eq}$) possibles.

Différentes approches permettent de remédier à cette indétermination (Jacobson et al. [1996], Wexler et Seinfeld [1990]; Meng et Seinfeld [1996]). La méthode adoptée dans SIREAM est celle décrite dans Pilinis et al. [2000].

1.2.3.2 Simulation numérique

Stratégie numérique

Le choix de la résolution numérique (type de discrétisation, *splitting*, solveurs en temps) repose d'une part sur les expériences numériques menées (Debry et al. [2007]), et d'autre part sur les exigences des modèles 3D que sont la stabilité et le coût calcul.

Les principales caractéristiques de la stratégie numérique employée sont :

- une approche découplée de la coagulation et condensation/évaporation (*splitting*) du fait de la séparation des échelles de temps ;
- l'utilisation de méthodes sectionnelles plutôt que variationnelles pour la discrétisation des distributions en taille, les approches variationnelles (éléments finis ou collocation spectrale) étant apparues moins « robustes » (Debry et Sportisse [2007]) ;
- un suivi lagrangien plutôt qu'eulérien de la condensation/évaporation du fait du faible nombre de points de discrétisation pour les modèles 3D (au mieux une dizaine de sections pour la discrétisation de l'ensemble du spectre).

En ce qui concerne le traitement des processus, 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. 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. Au niveau du CTM, l'advection est d'abord résolue, suivie de la diffusion et du dépôt sec, puis le dépôt humide sous les nuages, ensuite la chimie gazeuse, et enfin les processus ci-dessus liés aux aérosols.

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

$$N^j(t) = \int_{x^j}^{x^{j+1}} n(x, t) dx, \quad i = 1, \dots, n_e, \quad Q_i^j = \int_{x^j}^{x^{j+1}} q_i(x, t) dx. \quad (1.69)$$

Coagulation

La coagulation est résolue par un modèle sectionnel, dont on obtient les équations par intégration sur chaque boîte de (1.56) et (1.57)

$$\begin{aligned} \frac{dN^k}{dt}(t) &= \frac{1}{2} \sum_{j_1=1}^k \sum_{j_2=1}^k f_{j_1 j_2}^k K_{j_1 j_2} N^{j_1} N^{j_2} - N^k \sum_{j=1}^{n_s} K_{kj} N^j \\ i = 1, \dots, n_e, \quad \frac{dQ_i^k}{dt}(t) &= \sum_{j_1=1}^k \sum_{j_2=1}^k f_{j_1 j_2}^k K_{j_1 j_2} Q_i^{j_1} N^{j_2} - Q_i^k \sum_{j=1}^{n_s} K_{kj} N^j \end{aligned} \quad (1.70)$$

où $K_{j_1 j_2}$ est une approximation du noyau de coagulation entre les boîtes j_1 et j_2 .

Ces équations font apparaître des coefficients de partition $f_{j_1 j_2}^k$ qui tiennent compte du fait que la coagulation de 2 boîtes peut recouvrir plusieurs sections. Par exemple $f_{j_1 j_2}^k$ représente la fraction de la coagulation entre les boîtes j_1 et j_2 qui aboutit dans la

section k . Du fait que ces coefficients ne dépendent que de la discrétisation du spectre d'aérosols, ils sont précalculés. Il existe plusieurs manières de les calculer suivant la forme *a priori* (schéma de fermeture) de la densité à l'intérieur de chaque section. D'après les tests effectués dans (Debry et al. [2007]) on choisit le schéma de fermeture semblable à Fernández-Díaz et al. [2000].

De manière synthétique, on peut représenter ce système par l'équation d'évolution

$$\frac{dy}{dt} = f(y, t), \quad y^T = (N^1, \dots, N^{n_s}, Q_1^1, \dots, Q_1^{n_s}, \dots, Q_{n_e}^1, \dots, Q_{n_e}^{n_s}). \quad (1.71)$$

La coagulation n'étant pas un système raide, ce système est résolu par le solveur en temps explicite ETR (*Explicit Trapezoidal Rule*) ou *Improved Euler Method* (Oran et Boris [1987], page 146) ; en deux pas sur un pas de temps Δt :

$$\begin{aligned} k_1 &= f(y^t, t), \\ k_2 &= f(y^t + k_1, t + \Delta t), \\ y^{t+1} &= y^t + \frac{1}{2}\Delta t(k_1 + k_2). \end{aligned} \quad (1.72)$$

Le pas de temps Δt est calculé de manière adaptative :

$$\Delta t_{\text{new}} = \Delta t_{\text{old}} \sqrt{\frac{\varepsilon_r |y^{t+1}|_2}{|y^t + \Delta t k_1 - y^{t+1}|_2}} \quad (1.73)$$

où ε_r est un paramètre adimensionné du solveur, habituellement entre 0.5 et 0.01.

Condensation/évaporation-nucléation

Il est possible de résoudre la condensation/ évaporation-nucléation par des méthodes eulériennes ou lagrangiennes. L'avantage des méthodes lagrangiennes est qu'elles restent stables pour un petit nombre de boîtes. Le système obtenu, différentiable, peut être par ailleurs résolu par un solveur implicite.

Les méthodes lagrangiennes reposent sur la notion de courbes caractéristiques. La courbe caractéristique associée à chaque point de discrétisation est

$$\frac{d\bar{x}^j}{dt}(t) = H_0(\bar{x}^j, t), \quad \bar{x}^j(0) = x^j. \quad (1.74)$$

On définit les quantités intégrées N^j et Q_i^j sur chaque boîte lagrangienne $[\bar{x}^j, \bar{x}^{j+1}]$:

$$N^j(t) = \int_{\bar{x}^j}^{\bar{x}^{j+1}} n(x, t) dx, \quad Q_i^j = \int_{\bar{x}^j}^{\bar{x}^{j+1}} q_i(x, t) dx. \quad (1.75)$$

La conservation de la masse (1.59) se réécrit alors facilement :

$$i = 1, \dots, n_e, \quad c_i^g(t) + \sum_{j=1}^{n_s} Q_i^j(t) = K_i. \quad (1.76)$$

En dérivant les quantités intégrées (1.75) on aboutit aux équations

$$\frac{dN^j}{dt} = 0, \quad \frac{dQ_i^j}{dt} = N^j \tilde{I}_i^j \quad (1.77)$$

avec

$$\tilde{m}_i^j = \frac{Q_i^j}{N^j} \quad (1.78)$$

et $\tilde{I}_i^j$ est une approximation du transfert de masse I_i en espèce X_i sur la boîte lagrangienne j . On remarque que le nombre d'aérosols de chaque boîte lagrangienne se conserve.

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 (1.74) mais

$$\frac{d\bar{x}^1}{dt} = j(t), \quad \bar{x}^1(0) = x^1 \quad (1.79)$$

où $j(t)$ est une loi donnée par le modèle de nucléation.

Ceci impose de récrire les équations pour la première boîte

$$\frac{dN^1}{dt} = J_0(t), \quad \frac{dQ_i^1}{dt} = N^1 \tilde{I}_i^1 + m_i(x^1, t) J_0(t), \quad (1.80)$$

où $[m_1(x^1, t), \dots, m_{n_e}(x^1, t)]$ est la composition de l'aérosol nucléé, qui est aussi une donnée des modèles de nucléation.

Le système lagrangien de boîtes consiste à résoudre les équations (1.74), (1.77) et (1.80). Nous détaillerons dans la section suivante plus amplement leur traitement numérique.

Le système précédent peut être récrit en deux ensembles d'équations similaires

$$\begin{aligned} j = 1, \dots, n_s + 1, \quad \frac{d\bar{x}^j}{dt} &= H_0(\bar{x}^j, t), \quad \bar{x}^j = \ln(\bar{m}^j), \\ j = 1, \dots, n_s, \quad \frac{d\tilde{x}^j}{dt} &= \tilde{H}_0^j, \quad \tilde{x}^j = \ln(\tilde{m}^j), \end{aligned} \quad (1.81)$$

l'un portant sur les bornes de chaque boîte, l'autre sur leurs quantités intégrées. Dans la pratique on ne souhaite pas résoudre les équations portant sur les bornes, mais on tire partie de cette similarité pour interpoler les bornes à partir des quantités intégrées.

Une première idée (Koo et Pandis [2003]) consiste à effectuer la moyenne géométrique de deux boîtes adjacentes

$$k = 2, \dots, n_s, \quad \bar{m}^k(t) = \sqrt{\tilde{m}^{k-1}(t) \tilde{m}^k(t)}. \quad (1.82)$$

Les bornes limites $\bar{m}^1(t)$ et $\bar{m}^{n_s+1}(t)$ peuvent être extrapolées comme suit :

$$\bar{m}^1(t) = \frac{(\tilde{m}^1)^2}{\bar{m}^1}, \quad \bar{m}^{n_s+1}(t) = \frac{(\tilde{m}^{n_s})^2}{\bar{m}^{n_s}}. \quad (1.83)$$

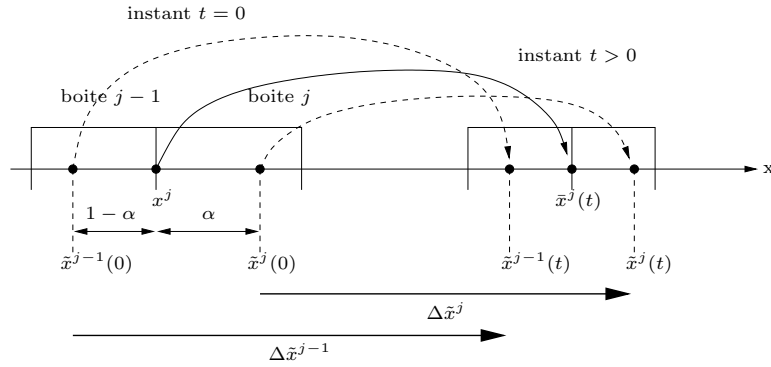


FIG. 1.5 – Interpolation des bornes

Cet algorithme serait exact si les équations (1.81) conservaient la formule (1.82). En conséquence, nous avons développé un algorithme différent.

Le point important est de remarquer, d'après (1.81), 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 1.5). On peut mesurer cette proportion par l'indice $\alpha^j(t)$, défini par

$$j \geq 2, \quad \alpha^j(t) = \frac{\bar{x}^j(t) - \tilde{x}^{j-1}(t)}{\tilde{x}^j(t) - \tilde{x}^{j-1}(t)} \quad (1.84)$$

qui n'est connu qu'à l'instant initial

$$j \geq 2, \quad \alpha^j(0) = \frac{x^j - \tilde{x}^{j-1}(0)}{\tilde{x}^j(0) - \tilde{x}^{j-1}(0)}. \quad (1.85)$$

L'intégration respective sur $[0, t]$ des équations (1.81) donne

$$\begin{aligned} j \geq 1, \quad \tilde{x}^j(t) &= \tilde{x}^j(0) + \Delta\tilde{x}^j, \quad \Delta\tilde{x}^j = \int_0^t \tilde{H}_0^j(t') dt' \\ j \geq 1, \quad \bar{x}^j(t) &= x^j + \Delta\bar{x}^j, \quad \Delta\bar{x}^j = \int_0^t H_0^j(t') dt'. \end{aligned} \quad (1.86)$$

La variation de chaque borne $\bar{x}^j$ est ensuite interpolée par celle de ses deux valeurs moyennes adjacentes $\tilde{x}^{j-1}$ et $\tilde{x}^j$

$$j \geq 1, \quad \Delta\bar{x}^j \simeq (1 - \alpha^j(0))\Delta\tilde{x}^{j-1} + \alpha^j(0)\Delta\tilde{x}^j, \quad (1.87)$$

où l'on fait l'hypothèse que les indices α^j varient faiblement, et peuvent être approchés par leur valeur initiale. Les bornes limites sont extrapolées d'une façon similaire. C'est cet algorithme que nous utiliserons ultérieurement.

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.

Notons N et $(Q_i)_{i=1}^{n_e}$ les quantités intégrées d'une boîte lagrangienne après condensation/évaporation et supposons qu'elle soit contenue dans deux sections fixes adjacentes, indexées par 1 et 2.

L'algorithme de redistribution doit être conservatif

$$\begin{aligned} N &= N^1 + N^2, \\ Q_i &= Q_i^1 + Q_i^2 \text{ pour } i = 1, \dots, n_e. \end{aligned} \quad (1.88)$$

Deux algorithmes ont été développés. Le premier utilise l'information apportée par l'interpolation des bornes lagrangiennes. Si $\bar{x}_{lo}$ et $\bar{x}_{hi}$ sont les bornes de la boîte lagrangienne alors la redistribution s'effectue de la manière suivante

$$\begin{aligned} N^1 &= \frac{\bar{x}_{hi}^1 - \bar{x}_{lo}}{\bar{x}_{hi} - \bar{x}_{lo}} N, \quad i = 1, \dots, n_e, \quad Q_i^1 = \frac{\bar{x}_{hi}^1 - \bar{x}_{lo}}{\bar{x}_{hi} - \bar{x}_{lo}} Q_i, \\ N^2 &= \frac{\bar{x}_{hi} - \bar{x}_{lo}^2}{\bar{x}_{hi} - \bar{x}_{lo}} N, \quad i = 1, \dots, n_e, \quad Q_i^2 = \frac{\bar{x}_{hi} - \bar{x}_{lo}^2}{\bar{x}_{hi} - \bar{x}_{lo}} Q_i. \end{aligned} \quad (1.89)$$

Néanmoins dans cet algorithme la masse moyenne des aérosols n'est pas nécessairement conservée. Une autre façon de procéder consiste à forcer la conservation de la masse moyenne

$$Q = \tilde{m}N, \quad Q^1 = \tilde{m}^1 N^1, \quad Q^2 = \tilde{m}^2 N^2, \quad (1.90)$$

ce qui conduit à

$$\begin{aligned} N^1 &= \frac{1 - \frac{\tilde{m}}{\tilde{m}^2}}{1 - \frac{\tilde{m}^1}{\tilde{m}^2}} N, \quad N^2 = \frac{1 - \frac{\tilde{m}}{\tilde{m}^1}}{1 - \frac{\tilde{m}^2}{\tilde{m}^1}} N, \\ \forall i = 1, \dots, n_e, \quad Q_i^1 &= \frac{\frac{\tilde{m}^2}{\tilde{m}^1} - 1}{\frac{\tilde{m}^2}{\tilde{m}^1} - 1} Q_i, \quad Q_i^2 = \frac{1 - \frac{\tilde{m}^1}{\tilde{m}^2}}{1 - \frac{\tilde{m}^1}{\tilde{m}^2}} Q_i. \end{aligned} \quad (1.91)$$

Les deux schémas de redistribution sont disponibles dans le modèle SIREAM. Dans la section suivante nous détaillons les différentes stratégies d'intégration en temps des processus de condensation/évaporation, qui est le point difficile de la simulation.

1.2.3.3 Traitement des processus de condensation/évaporation

Les équations lagrangiennes (1.77) et la conservation de la masse (1.76) permettent de composer un système fermé pour la variable Q_i^j

$$\frac{dQ_i^j}{dt} = a_i^j \left(K_i - \sum_{k=1}^{n_s} Q_i^k - \eta^j (c_i^{eq})^j \right), \quad (1.92)$$

avec

$$a_i^j = 2\pi D_i d_p^j N^j f(K_{n_i}^j, \alpha_i), \quad \eta^j = e^{\frac{4\sigma v_p}{RgTd_p^j}}. \quad (1.93)$$

On réécrit ce système sous la forme

$$\frac{dx}{dt} = f(x, t), \quad x = \underbrace{(Q_1^1, \dots, Q_{n_e}^1)}_{\text{taille } 1}, \dots, \underbrace{(Q_1^{n_s}, \dots, Q_{n_e}^{n_s})^T}_{\text{taille } n_s}. \quad (1.94)$$

On note $n_x = n_e \times n_s$ la dimension du vecteur x .

Soit une discrétisation temporelle $t_0, \dots, t_n, t_{n+1} \dots$, le pas de temps à la $n^{\text{ème}}$ étape vaut

$$\Delta t_n = t_{n+1} - t_n. \quad (1.95)$$

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 vers les méthodes d'intégration implicites qui permettent de minimiser le nombre d'appels à la fonction f .

Le schéma implicite de Rosenbrock du second-order (ROS2, Verwer et al. [1999]) appliqué au système (1.94) s'écrit

$$x_{n+1} = x_n + \frac{\Delta t_n}{2}(3k_1 + k_2), \quad (1.96)$$

où k_1 et k_2 sont respectivement solution des systèmes

$$\begin{aligned} [I - \gamma \Delta t_n J(f)]k_1 &= f(x_n, t_n), \\ [I - \gamma \Delta t_n J(f)]k_2 &= f(\tilde{x}_{n+1}, t_{n+1}) - 2k_1, \end{aligned} \quad (1.97)$$

avec

$$\tilde{x}_{n+1} = x_n + \Delta t_n k_1, \quad \gamma = 1 + \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (1.98)$$

Ce schéma nécessite le calcul de la matrice jacobienne, et la résolution de deux systèmes linéaires de taille $n_x \times n_x$.

Le pas de temps est calculé de manière adaptative en fonction de l'erreur entre les évaluations $\tilde{x}_{n+1}$ (d'ordre 1) et x_{n+1} (d'ordre 2)

$$\Delta t_{n+1} \simeq \Delta t_n \sqrt{\frac{\varepsilon_r |x_{n+1}|_2}{|x_{n+1} - \tilde{x}_{n+1}|_2}}. \quad (1.99)$$

Le paramètre ε_r représente l'erreur globale maximum tolérée par l'utilisateur.

Le schéma ROS2 fait appel au calcul de la matrice jacobienne de f . Ce dernier est :

1. difficile à mettre en œuvre,
2. instable car il implique une résolution de la thermodynamique, donc un temps de calcul élevé et des effets de seuil (voir paragraphe 1.2.2.2) rendant quasiment impossible sa détermination.

La partie liée à la thermodynamique du jacobien est donc approchée par différences finies.

Résolution hybride

Le système précédent (1.94), même résolu par un schéma implicite, peut s'avérer coûteux en temps calcul, car les temps caractéristiques d'évolution des aérosols sont

très dispersés (Debry et Sportisse [2006]). Afin de diminuer cette raideur, des méthodes de résolution hybrides ont été développées (Capaldo et al. [2000]).

Le principe de la résolution hybride consiste à partitionner le vecteur des concentrations x en sa partie évoluant rapidement, x^r , et sa partie lente x^l . Le système (1.94) devient alors

$$\frac{dx^l}{dt} = f^l(x^l, x^r, t), \quad f^r(x^l, x^r, t) = 0. \quad (1.100)$$

La seconde équation donne directement une expression de la partie rapide en fonction de la partie lente

$$f^r(x^l, x^r, t) = 0 \implies x^r(t) = g(x^l(t), t). \quad (1.101)$$

La partie lente obéit alors à l'équation suivante :

$$\frac{dx^l}{dt} = f^l\left(x^l, g(x^l(t), t), t\right) \quad (1.102)$$

et reste résolue dynamiquement par la méthode implicite.

Les deux points importants de la résolution hybride sont tout d'abord la partition des concentrations en « lentes » et « rapides », puis la résolution du système d'équation obtenue pour la partie rapide.

L'étude spectrale (Debry et Sportisse [2006]) du système (1.94) met en évidence un diamètre de coupure d_c entre les espèces lentes et rapides, de sorte que le partitionnement lent/rapide revient à un découplage du spectre d'aérosols, la partie inférieure du spectre étant la plus rapide.

Ce diamètre de coupure est calculé d'après le critère QSSA. Pour une espèce chimique donnée X_i et une taille d'aérosol j celui-ci vaut

$$QSSA_i^j = \frac{|c_i^g - \eta_i^j (c_i^{eq})^j|}{c_i^g + \eta_i^j (c_i^{eq})^j}. \quad (1.103)$$

Plus ce rapport est proche de l'unité plus dans la section la variable Q_i^j peut être considérée comme rapide.

En pratique toutes les sections j pour lesquelles toutes les $(QSSA_i^j)_{i=1}^{n_e}$ est supérieure à un paramètre ε_{QSSA} , proche de l'unité et fixé par l'utilisateur, sont considérées comme à l'équilibre thermodynamique. On désigne par j_c la boîte de coupure correspondant au diamètre de coupure.

La résolution des espèces rapides (équation 1.101) revient à résoudre le système d'équation

$$1 \leq i \leq n_e, \quad 1 \leq k \leq j_c, \quad \tilde{K}_i - \sum_{j=1}^{j_c} Q_i^j - \eta_i^k c_i^{eq}(Q_1^k, \dots, Q_{n_e}^k) = 0, \quad (1.104)$$

où $\tilde{K}_i$ est la masse totale retranchée des boîtes lentes

$$1 \leq i \leq n_e, \quad \tilde{K}_i = K_i - \sum_{j=j_c+1}^{n_s} Q_i^j. \quad (1.105)$$

Ce système n'est rien d'autre que l'équilibre thermodynamique entre la phase gaz et la partie rapide du spectre d'aérosols.

Nous présentons dans la suite plusieurs méthodes de résolution disponible pour SI-REAM.

L'approche *bulk equilibrium*, développée dans Pandis et al. [1993], consiste à agréger toutes les boîtes $j \leq j_c$ en une seule boîte

$$1 \leq i \leq n_e, \quad B_i = \sum_{j=1}^{j_c} Q_i^j. \quad (1.106)$$

L'équilibre thermodynamique est ensuite résolu par le modèle ISORROPIA sur les concentrations agrégées, ce qui permet d'obtenir une composition d'équilibre $(B_i^{eq})_{i=1}^{n_e}$ pour la boîte. La variation est ensuite redistribuée sur l'ensemble des boîtes $j \leq j_c$

$$1 \leq i \leq n_e, \quad 1 \leq k \leq j_c, \quad (Q_i^k)^{eq} = Q_i^k + f_i^k (B_i^{eq} - B_i), \quad f_i^k = \frac{a_i^k N^k}{\sum_{j=1}^{j_c} a_i^j N^j}. \quad (1.107)$$

La méthode précédente ne résout pas l'équilibre section par section. Pour mémoire, on rappellera deux méthodes résolues :

1. L'approche du point fixe (Jacobson et al. [1996]).

Le modèle de thermodynamique est appliquée de manière séquentielle à toutes les tailles d'aérosols jusqu'à ce que les concentrations atteignent une valeur stable.

Une itération s'effectue dans l'ordre des boîtes les plus lentes aux plus rapides. L'équilibre est résolu pour la boîte j_c

$$1 \leq i \leq n_e, \quad K_i^{j_c} = Q_i^{j_c} + c_i^{j_c}. \quad (1.108)$$

On obtient des concentrations d'équilibre $(Q_i^{j_c})^{eq}$ et $(c_i^{eq})^{j_c}$. Les concentrations gazeuses sont réutilisées pour la boîte suivante

$$1 \leq i \leq n_e, \quad K_i^{j_c-1} = Q_i^{j_c-1} + (c_i^{eq})^{j_c}. \quad (1.109)$$

A la $k^{\text{ième}}$ étape on résout

$$1 \leq i \leq n_e, \quad K_i^k = Q_i^k + (c_i^{eq})^{k+1}. \quad (1.110)$$

Les concentrations finales $(c_i^{eq})^1$ sont réutilisées dans la prochaine itération.

2. Approche par les algorithmes de minimisation.

La résolution de (1.101) consiste à minimiser la fonction f^r , une autre possibilité pour la l'équilibre résolu en taille consiste donc à appliquer un algorithme de minimisation, tel que BFGS (Byrd et al. [1995]), à la fonction f^r . On se réfère aussi à Debry et Sportisse [2006].

1.2.4 Mélange

Comme un aérosol est composé de différentes espèces, il est logique de se poser la question de la façon dont sont distribuées ces espèces (sur la population d'aérosols et à l'intérieur de ceux-ci). Ceci est lié à la notion de *mélange* des composants des aérosols. On rappelle dans cette section les deux notions de mélange classiquement utilisées et les implications sur la physique des aérosols et sur la modélisation.

1.2.4.1 Mélange interne et externe (*internal/external mixing*)

On a vu dans la section 1.2.1.1 que le modèle est basé sur une hypothèse de *mélange interne*, c'est-à-dire que dans chaque classe de taille, tous les aérosols sont supposés avoir la même composition chimique.

On lui oppose la notion de *mélange externe* où les aérosols d'une même classe peuvent avoir des compositions différentes. On considère alors plusieurs familles d'aérosols au sein d'une même classe. Un exemple de familles utilisées est donnée dans le tableau 1.8 issu de Trimborn et al. [2002]. Cette hypothèse complexifie les équations (annexe A), et donc le modèle. Elle s'avère néanmoins utile pour certaines applications comme lorsque l'on cherche à suivre les aérosols émis par certaines sources, où à évaluer les propriétés radiatives.

Différents travaux où l'hypothèse de mélange externe est modélisée existent (Gelbard et al. [1998]; Fassi-Fihri et al. [1997]). Cependant, nous retiendrons les travaux de Jacobson, notamment pour la manière de modéliser la coagulation avec plusieurs familles (Jacobson et al. [1994]). On renvoie à l'annexe A pour plus de détails (notion d'hétérocoagulation).

1.2.4.2 Particule mélangée intérieurement (*internally mixed*)

On dira qu'une particule est mélangée intérieurement si, quelle que soit la portion de la particule que l'on considère, elle a même composition que la particule elle-même. Lorsque la particule n'est pas mélangée intérieurement, on peut imaginer différentes sortes de mélange :

- un noyau d'une seule espèce et une enveloppe ;
- plusieurs noyaux composés d'une seule espèce dans une mixture bien mélangée intérieurement et espacés de manière aléatoire ;
- un noyau s'accrochant à la surface d'une particule ;
- un agrégat de noyaux composés d'une seule espèce.

Seule la première approche a été utilisée en modélisation 3D. Or, les images par microscope électronique ont montré que les agrégats peuvent prendre un nombre de formes différentes tellement grand, qu'il n'est pas évident que le calcul des coefficients d'absorption (paramètre sur lequel l'hypothèse de mélange a beaucoup d'influence) par d'autres méthodes soit meilleur que le traitement d'un noyau.

Cette définition de mélange correspond à une réalité physique. L'hypothèse admise a donc de nombreuses implications sur la modélisation de certains phénomènes physico-chimiques des aérosols. On verra notamment les implications sur les propriétés optiques et radiatives des aérosols (chapitre 3). Il peut y en avoir aussi pour l'hygroscopicité des

catégorie	Composition
<i>car exhaust</i>	Particules mélangées sodium/calcium/carbone, contient aussi du nitrate, du phosphate, du sulfate.
<i>mineral dust + secondary</i>	Particules composées : • de poussières minérales comprenant les métaux et les métaux oxydés (sodium, aluminium, oxyde d'aluminium, potassium, fer), le chlorure et le phosphate, des traces de plomb ; • d'espèces secondaires on considère l'ammoniac, le nitrate, le sulfate, et l'eau.
<i>aged sea salt</i>	Particules composées de sodium, de potassium, de magnésium et de beaucoup de nitrate.
<i>aged sea salt + organics</i>	Identique à <i>aged sea salt</i> avec des composés organiques.
<i>Potassium salt containing carbon</i>	Particules composées de beaucoup de potassium, de sodium, de nitrate, de phosphate, de carbone et de plomb.
<i>sodium salt particles + carbon</i>	Identique à <i>Potassium salt containing carbon</i> mais avec plus de sodium que de potassium.
<i>carbon + salt</i>	Particules dont le principal composé est le carbone. Contient aussi du sodium, du potassium, de l'aluminium, des oxydes d'aluminium, du nitrate et du sulfate.
<i>biogenic carbon</i>	Particules dont le principal composé est le carbone. Contient aussi du nitrate, du sulfate, du phosphate et du potassium.
<i>carbon + secondary</i>	Particules dont les principaux composés sont le carbone et l'ammoniac. Contient aussi du nitrate, du sulfate et de l'eau.
<i>pure carbon particles</i>	Particule ne contenant que du carbone.

TAB. 1.8 – Tableau de familles potentielles d'aérosols en mélange externe. À partir de données expérimentales. Source : Trimborn et al. [2002].

sels.

Application au bilan radiatif

Les aérosols ont différentes propriétés de diffusion ou d'absorption de la lumière selon leur composition. Ils participent ainsi au bilan radiatif de l'atmosphère. L'élément le plus important est le carbone élémentaire car la partie imaginaire de son indice de réfraction est élevée dans le domaine visible (Jacobson [1999], chapitre 3). Il est donc absorbant pour le rayonnement solaire.

Les effets radiatifs d'une population de particules dépendent de leur composition à travers les indices de réfraction des espèces qui la composent. Le coefficient d'absorption pour une population monodispersée est

$$b_{abs} = \frac{\pi d_p^2}{4} N Q_{abs} , \quad (1.111)$$

où d_p est le diamètre des particules, N est leur concentration en nombre. L'efficacité d'absorption Q_{abs} à une longueur d'onde λ est donnée dans la théorie de Mie en fonction de l'indice de réfraction m et du paramètre de taille $\alpha = \frac{\pi d_p}{\lambda}$ par

$$Q_{abs}(m, \alpha) = \frac{2}{\alpha^2} \sum_{k=1}^{\infty} (2k+1) [|a_k|^2 + |b_k|^2] , \quad (1.112)$$

où les coefficients a_k et b_k sont donnés par

$$a_k = \frac{\alpha \psi'_k(y) \psi_k(\alpha) - y \psi'_k(\alpha) \psi_k(y)}{\alpha \psi'_k(y) \zeta_k(\alpha) - y \zeta'_k(\alpha) \psi_k(y)} , \quad (1.113)$$

$$b_k = \frac{y \psi'_k(y) \psi_k(\alpha) - \alpha \psi'_k(\alpha) \psi_k(y)}{y \psi'_k(y) \zeta_k(\alpha) - \alpha \zeta'_k(\alpha) \psi_k(y)} , \quad (1.114)$$

avec $y = \alpha m$ et $\psi_k(z)$ et $\zeta_k(z)$ les fonctions de Riccati-Bessel

$$\psi_k(z) = \left(\frac{\pi z}{2} \right)^{\frac{1}{2}} J_{k+\frac{1}{2}}(z) , \quad (1.115)$$

$$\zeta_k(z) = \left(\frac{\pi z}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(J_{k+\frac{1}{2}}(z) - i(-1)^k J_{-k-\frac{1}{2}}(z) \right) . \quad (1.116)$$

Les fonctions J_k sont les fonctions de Bessel du premier type

$$J_k(z) = \frac{1}{2\pi i} \oint \exp \left(\left(\frac{z}{2} \right) \left(\frac{t-1}{t} \right) \right) t^{-k-1} dt . \quad (1.117)$$

L'efficacité d'absorption dépend non seulement de la composition de l'aérosol, mais aussi de la façon dont les composants sont mélangés. Jacobson [2000] considère trois façons de prendre en compte le carbone élémentaire dans une population d'aérosols :

- *Externally mixed*

Les particules sont composées d'une unique espèce. Le carbone n'existe alors que sous la forme de particules pures.

Cas	Forçage (W m^{-2})
Carbone noyau dans une enveloppe bien mélangée	+0.54
Particules de carbone mélangées extérieurement avec d'autres espèces	+0.27
Carbone bien mélangé dans un mélange interne	+0.78

TAB. 1.9 – Forçage radiatif moyenné sur 24 simulations, pour différents cas de mélange. Source : Jacobson [2000].

– *Core*

Le carbone élémentaire peut se trouver combiné à d'autres espèces dans une même particule. Il existe alors sous forme de noyau, les autres espèces formant une enveloppe sphérique autour de ce noyau.

– *well-mixed*

Le carbone et les autres espèces sont mélangés au sein de la particule.

L'efficacité d'absorption est différente selon les cas, et on a

$$Q_{abs}^{\text{well-mixed}} > Q_{abs}^{\text{Core}} > Q_{abs}^{\text{Externally mixed}}. \quad (1.118)$$

En effet :

1. quand le carbone élémentaire est un noyau, seules les ondes réfléchies dans le noyau peuvent être absorbées. L'efficacité absorbante est donc moins grande que dans le cas *well-mixed*;
2. quand le carbone élémentaire est *externally mixed*, il reçoit une énergie plus faible que s'il est entouré d'une couche transparente, car :
 - si $d_p > \lambda$, les lois de l'optique géométrique donnent :

$$Q_{abs} = \frac{8}{3} \alpha \frac{k}{n} [n^3 - (n^2 - 1)^{\frac{1}{3}}]$$

quand le noyau est au centre d'une sphère transparente d'indice de réfraction n . Or l'indice de réfraction de l'air $n_{air} = 1$. La pellicule autour du noyau dans une particule de type *core* a souvent un indice supérieur à 1, $n > n_{air}$, et donc un Q_{abs} plus grand dans ce cas car c'est une fonction croissante en n .

- si $d_p \leq \lambda$, la diffraction au bord de la particule augmente l'énergie reçue par le noyau.

En utilisant un modèle global de climat, Jacobson trouve des forçages radiatifs directs différents selon l'hypothèse (voir le tableau 1.9). L'hypothèse de noyau semble être la plus proche de la réalité (Jacobson [2000]).

Lesins et al. [2002] donnent des conclusions similaires. Dans *Nature* (Jacobson [2001]), Jacobson montre l'importance du mélange du carbone élémentaire dans les aérosols sur le forçage radiatif et le réchauffement global qui en résulte.

Application à l'hygroscopicité des sels

Connaître la relation entre les aérosols et l'humidité est essentiel. En effet, c'est l'équilibre de l'eau à la surface et à l'intérieur des aérosols qui commande les transitions de phase des composants de la particule. Les aérosols peuvent, par ce biais, être

aussi responsables de changements importants dans l'état de l'atmosphère : ils peuvent être à l'origine de gouttes de nuage, donc influencer sur la clarté du ciel. Enfin, l'activité hygroscopique de certains composants des aérosols peut aussi accélérer leur dépôt (lessivage, dépôt humide).

La plupart des sels inorganiques sont hygroscopiques par nature. Ils sont aussi déliquescents : ils sont solides à basse humidité relative. Lorsque celle-ci augmente, il existe une humidité relative de déliquescence (DRH) à partir de laquelle la particule se met à absorber spontanément de la vapeur d'eau, produisant ainsi une solution aqueuse sursaturée.

La plupart des aérosols sont multicomposés, et l'on peut trouver dans une même particule plusieurs électrolytes en solution aqueuse ou à l'état de sel solide.

Considérons un aérosol composé au départ de l'électrolyte 1, auquel on ajoute progressivement de la masse de l'électrolyte 2. On suppose que le système est en équilibre avec l'eau. L'équation de Gibbs-Duhem donne l'équilibre à pression et température constantes :

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + n_w d\mu_w = 0 \quad (1.119)$$

où n_i (resp. n_w) est le nombre de moles de l'électrolyte i (resp. de l'eau) et μ_i (resp. μ_w) est le potentiel chimique de l'électrolyte i (resp. de l'eau) en solution. On suppose qu'initialement l'électrolyte 1 était en équilibre avec les sels solides. A mesure que l'électrolyte 2 est ajouté, le potentiel chimique de l'électrolyte 1 ne change pas puisqu'il est en équilibre avec sa propre phase solide. On a donc $d\mu_1 = 0$ et l'équation 1.119 devient $n_2 d\mu_2 + n_w d\mu_w = 0$. En exprimant cette dernière en terme de molalités et d'activités on obtient (Wexler et Seinfeld [1991])

$$\ln \frac{a_w(m_2)}{a_w(0)} = -\frac{M_w}{1000} \int_0^{m_2} \frac{m'_2}{a_2} \frac{da_2}{dm'_2} dm'_2, \quad (1.120)$$

où a_2 et m_2 sont l'activité et la molalité de l'électrolyte 2, a_w est l'activité de l'eau et M_w est la masse moléculaire de l'eau. On en conclut que :

$$a_w(m_2) \leq a_w(m_2 = 0)$$

et donc l'activité de l'eau décroît lorsqu'on ajoute le second électrolyte, jusqu'à ce que la solution devienne aussi saturée dans cette électrolyte. L'humidité relative de déliquescence décroît et on a

$$DRH(\text{sels mélangés}) < DRH(\text{sels individuels}).$$

Potukuchi et Wexler [1995a] et Potukuchi et Wexler [1995b] démontrent les mêmes résultats pour un aérosol composé de trois sels et calculent les transitions de phases et les DRH pour plusieurs combinaisons.

En conclusion, mieux connaître le mélange des aérosols est indispensable pour évaluer les propriétés hygroscopiques des aérosols (Jacobson [2003]).

1.3 Modélisation 3D : couplage à un modèle de Chimie-Transport

Nous venons de décrire la dynamique des aérosols en 0D. L'utilisation dans un cadre tridimensionnel de ce modèle (le couplage à un modèle de Chimie-Transport) nécessite par ailleurs de nombreuses paramétrisations supplémentaires de processus comme les émissions (anthropiques et biogéniques), les lessivages humides ou le dépôt (figure 1.6).

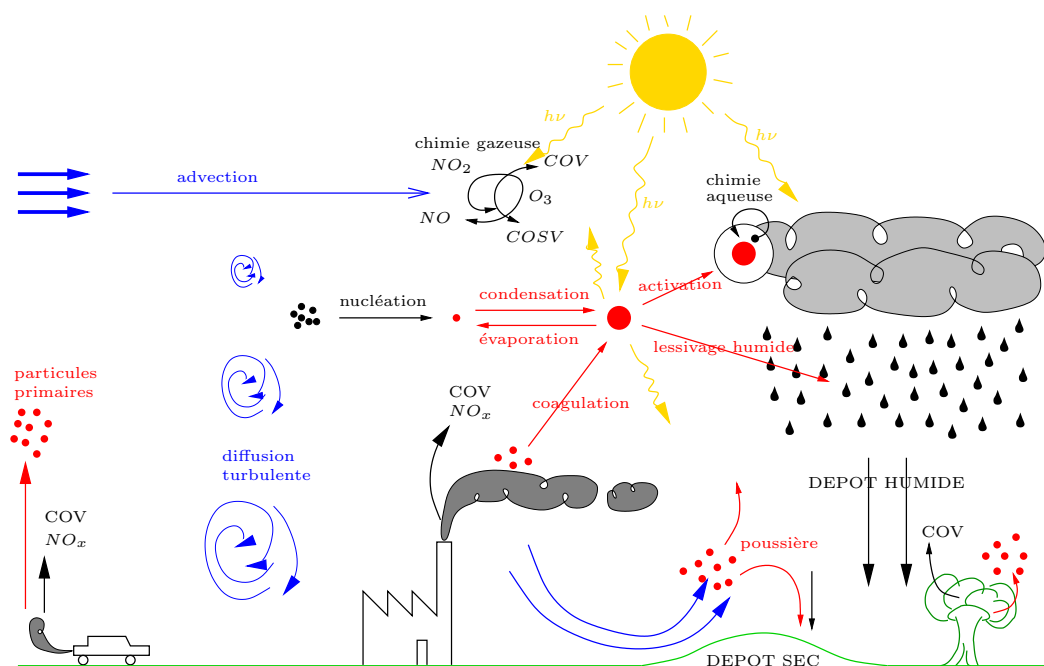


FIG. 1.6 – Dispersion atmosphérique des aérosols.

1.3.1 Description d'un modèle de Chimie-Transport

Les CTM reconstituent l'information de la composition chimique de l'air en tout point d'une grille maillant le domaine d'étude grâce à la résolution des équations physiques et chimiques (advection, diffusion, lessivage, dépôt, chimie et photochimie) qui décrivent les processus l'évolution des émissions de précurseurs. Il est à noter qu'un CTM ne résout pas les équations de la météorologie mais utilise les données d'un modèle météorologique (couplage « *off-line* »).

Les modèles photochimiques peuvent être formulés dans les référentiels lagrangien et eulérien. Certaines applications de transport sur de longues distances ont été menées historiquement en utilisant des trajectoires lagrangiennes, en partie du fait des faibles ressources mémoires qui sont nécessaires pour suivre un volume d'air. A présent, la quasi-totalité des modèles adoptent une démarche eulérienne.

Une autre classe de modèles simplifiés est constituée par les modèles de boîtes qui simulent numériquement un réacteur chimique avec éventuellement des termes sources

et des processus de surface comme les émissions surfaciques et le dépôt sec (modèle 0D). Leur intérêt réside dans leur simplicité de mise en œuvre et dans leur rapidité d'exécution. Plusieurs boîtes peuvent être connectées ensemble afin d'obtenir une description plus réaliste.

Un point clé est l'utilisation du couplage « *off-line* » qui consiste à résoudre l'évolution des concentrations de polluants en utilisant des champs de forçage provenant d'un modèle météorologique. Pour pouvoir tenir compte de l'impact des polluants sur les champs météorologiques, certains modèles évoluent vers l'inclusion de la résolution des équations décrivant le transfert radiatif et la dynamique de l'atmosphère (MESO-NH-C, Tulet [2000] ou WRF-Chem, Grell et al. [2005]).

Le modèle mathématique résout numériquement l'équation de dispersion atmosphérique. Cette dernière est obtenue à partir de l'équation de conservation après décomposition de Reynolds et application de la théorie-K pour modéliser les fluctuations de la turbulence. Pour chaque espèce chimique gazeuse X_i , on obtient

$$\frac{\partial C_i^g}{\partial t} = -\text{div} \left(\vec{V} C_i^g \right) + \text{div} \left(\rho K \nabla \left(\frac{C_i^g}{\rho} \right) \right) + \chi_i^g \left(\vec{C}^g, T, RH, I \right) - \Lambda_i C_i^g + S_i \quad (1.121)$$

où $\vec{C}^g$ désigne le vecteur des concentrations, $\vec{V}$ est le vecteur de vent moyen, K est la diffusion turbulente, T la température, I le flux actinique qui décrit l'état radiatif de l'atmosphère, RH le taux d'humidité, χ_i^g est la production-destruction chimique, Λ_i est le coefficient de lessivage dans et sous les nuages et S_i est une émission ponctuelle.

Les flux au sol (dépôt et émission) sont pris en compte comme condition aux limites de la diffusion verticale, qui s'écrit pour l'espèce X_i

$$-K \frac{\partial c_i^g}{\partial z} = E_i^g - v_{\text{dépôt}}^i C_i^g \quad (1.122)$$

avec E_i^g les émissions et $v_{\text{dépôt}}^i$ la vitesse de dépôt sec de l'espèce i .

Au sommet du domaine considéré (atmosphère libre), les conditions aux limites sont

$$-K \frac{\partial c_i^g}{\partial z} = 0. \quad (1.123)$$

1.3.2 Paramétrisation du contenu en eau liquide des aérosols

Le diamètre humide des aérosols intervient dans tous les processus 0D des aérosols, notamment la coagulation, le transfert de masse et le dépôt sec. Il doit, en principe, être calculé à partir de l'équilibre thermodynamique de l'aérosol qui détermine, entre autres, son contenu en eau liquide.

Le coût calcul du diamètre humide revient donc essentiellement à celui de la thermodynamique, résolue par le modèle ISORROPIA (Nenes et al. [1998a]) pour la phase inorganique des aérosols. Si dans le cas de la condensation/évaporation ce recours à la thermodynamique est justifié, car celle-ci pilote l'évaporation via des lois de Henry, par contre pour les processus tels que la coagulation ou le dépôt sec, il peut être opportun de calculer le diamètre humide par une formule plus approximative mais moins

coûteuse. Nous avons fait le choix de la formule de Gerber.

Formule de Gerber

La formule de Gerber (Gerber [1985]) est une paramétrisation du diamètre humide de l'aérosol suivant son diamètre sec pour différents types d'aérosols

$$r_w = \left[\frac{C_1(r_d)^{C_2}}{C_3(r_d)^{C_4} - \log RH} + (r_d)^3 \right]^{\frac{1}{3}}, \quad (1.124)$$

où r_w et r_d sont respectivement le rayon humide et le rayon sec de l'aérosol (en centimètres). RH est le taux d'humidité relative de l'atmosphère (compris entre 0 et 1). Les coefficients C_1 , C_2 , C_3 et C_4 dépendent du type d'aérosol considéré et des valeurs sont proposées dans Gerber [1985].

Le coefficient C_3 dépend de la température (en Kelvin)

$$C_3(T) = C_3[1 + C_5(298 - T)]. \quad (1.125)$$

Cependant, comme le modèle considère un aérosol en mélange interne, donc pouvant être composé de toutes les espèces aérosol, il ne traite pas les aérosols par type. Les coefficients C_i sont donc uniques pour tous les aérosols. Il faut pour cela une référence, et on utilise le contenu en eau liquide d'ISORROPIA. Les coefficients C_i du tableau 1.10 sont ceux qui permettent à la formule de Gerber de reproduire au plus près le contenu en eau liquide calculé avec ISORROPIA. Pour les détails, voir le rapport du projet PAM (Pollution Atmosphérique Multiphasique, Sportisse et al. [2006]).

Coefficient	Valeur
C_1	$0.49893 \pm 6.277 \cdot 10^{-4}$
C_2	$3.02618 \pm 1.966 \cdot 10^{-4}$
C_3	$5.37221 \cdot 10^{-13} \pm 9.495 \cdot 10^{-13}$
C_4	$-1.37105 \pm 8.291 \cdot 10^{-4}$
C_5	$3.94246 \cdot 10^{-4} \pm 5.052 \cdot 10^{-5}$

TAB. 1.10 – Coefficients de Gerber optimisés.

1.3.3 Sédimentation gravitationnelle

La sédimentation gravitationnelle est prise en compte comme terme supplémentaire dans le transport vertical pour les particules. La vitesse verticale pour une particule advectée est alors $w - v_g$, avec w la composante verticale du vent et v_g la vitesse de sédimentation gravitationnelle qui dépend de la taille de la particule.

Pour le calcul de v_g , en toute rigueur, on doit tenir compte de la déviation par rapport à la formule de Stokes pour des particules non submicroniques. Ceci conduit à résoudre le système non-linéaire en la vitesse de sédimentation

$$v_g = \sqrt{\frac{4g d_p C_c(v_g) \rho_p}{3 C_d(v_g) \rho_{air}}} \quad (1.126)$$

avec g la constante de gravité, d_p le diamètre de la particule, ρ_p sa densité et ρ_{air} celle de l'air. Le coefficient C_c est le coefficient de Cunningham est donné par des paramétrisations (Seinfeld et Pandis [1998]) et le coefficient de traînée (*drag coefficient*) C_d est une fonction du nombre de Reynolds de la particule et donc de la vitesse gravitationnelle (on ne détaille pas l'expression ici).

La résolution de cette équation algébrique est effectuée à l'aide d'un algorithme de Newton.

1.3.4 Lessivage humide des aérosols : *below-cloud*

Dans toute la suite, p_0 , l'intensité de pluie est donnée en mm h^{-1} . De plus, le rayon des aérosols (pour une distribution monodisperse) est r_p , exprimé en μm . D_r (en mètre) désigne le diamètre d'une goutte de pluie (éventuellement au sein d'une distribution polydisperse ou bien comme diamètre représentatif d'une population supposée monodisperse). Le diamètre d'un aérosol est noté d_p (également en mètre).

On rappelle ici la modélisation théorique du coefficient de lessivage pour le processus de *washout* (*below-cloud scavenging*), qui correspond au lessivage des aérosols par des gouttes de pluie, lors de leur chute. Un point clé de la modélisation est la représentation de la distribution de gouttes de pluie et de la vitesse de chute d'une goutte.

Distribution de gouttes

La distribution de gouttes de pluie est habituellement décrite par une distribution Gamma à quatre paramètres

$$n_r(D_r) = \alpha_0 D_r^\alpha \exp(-\beta D_r^\gamma). \quad (1.127)$$

Les deux cas classiques correspondent à la distribution de Marshall-Palmer ($\alpha = 0$; $\gamma = 1$) et à celle de Khrgian-Mazin ($\alpha = 2$, $\gamma = 1$).

Diamètre représentatif

De nombreuses paramétrisations existent pour définir un diamètre *représentatif* afin de ne traiter qu'une population monodisperse de gouttes de pluie (voir Sportisse [2007b]). Dans notre cas, nous utilisons celle de Loosmore et Cederwall [2004]

$$D_r = 0.97 \cdot 10^{-3} p_0^{0.158}. \quad (1.128)$$

Vitesses de chute

La vitesse de chute U_{drop} (en m s^{-1}) peut être exprimée en fonction du diamètre selon plusieurs paramétrisations (on se réfère aussi à Sportisse [2007b]). Par la suite, nous utiliserons celle citée dans Seinfeld [1985] (page 632)

$$U_{drop} = 9.58 \left[1 - \exp \left(- \left(\frac{D_r}{0.171 \times 10^{-2}} \right)^{1.147} \right) \right]. \quad (1.129)$$

Expression du coefficient de lessivage

– Cas monodisperse

Le volume balayé par une goutte de pluie de diamètre D_r est donné par

$$\frac{\pi}{4} D_r^2 U_{drop}(D_r). \quad (1.130)$$

Le volume de collision ou *volume efficace*, c'est-à-dire le volume pour lequel il y a effectivement contact, balayé par unité de temps, tient également compte du diamètre de l'aérosol d_p et de sa vitesse de chute v_g (en m s^{-1})

$$\frac{\pi}{4} (D_r + d_p)^2 (U_{drop}(D_r) - v_g(d_p)). \quad (1.131)$$

Deux approximations sont faites classiquement

- $U_{drop}(D_r) \gg v_g(d_p)$,
- $(D_r + d_p)^2 \simeq D_r^2$.

Si N_r est la densité totale de gouttes d'eau (en m^{-3}), supposées monodisperses, le coefficient de lessivage Λ est donc finalement

$$\Lambda(d_p) = \frac{\pi}{4} D_r^2 U_{drop}(D_r) E(D_r, d_p) N_r, \quad (1.132)$$

où $E(D_r, d_p)$ est l'efficacité de collision, définie comme la fraction des particules de diamètre d_p contenues dans le volume de collision d'une goutte de diamètre D_r qui sont effectivement collectées.

Par définition, l'intensité de la pluie p_0 peut s'écrire comme

$$p_0 = \int_0^\infty \frac{\pi}{6} D_r^3 U_{drop}(D_r) n_r(D_r) dD_r,$$

soit dans le cas monodisperse

$$p_0 = \frac{\pi}{6} D_r^3 U_{drop}(D_r) N_r. \quad (1.133)$$

On obtient enfin l'expression classique

$$\Lambda(d_p) = \frac{3}{2} \frac{E(D_r, d_p) p_0}{D_r}. \quad (1.134)$$

Des facteurs de conversion sont, le cas échéant, à introduire selon les unités utilisées.

– Cas polydisperse

Ce cadre s'étend à des populations polydisperses d'aérosols et de gouttes de pluie. Soit respectivement $n_p(d_p)$ (en $\text{m}^{-3} \text{m}^{-1}$) la distribution en nombre pour les aérosols et $n_r(D_r)$ celle des gouttes de pluie.

Le nombre de particules dont le diamètre est compris dans l'intervalle de taille $[d_p, d_p + dd_p]$ collectée par unité de temps par les gouttes de pluie est donné par

$$n_p(d_p) dd_p \int_0^\infty \frac{\pi}{4} (D_r + d_p)^2 (U_{drop}(D_r) - v_g(d_p)) E(D_r, d_p) n_r(D_r) dD_r. \quad (1.135)$$

Sur la base des approximations, on a directement pour le taux de lessivage des particules de diamètre d_p , $\frac{dn_p(d_p)}{dt} = -\Lambda(d_p) n_p(d_p)$

$$\Lambda(d_p) = \int_0^\infty \frac{\pi}{4} D_r^2 U_{drop}(D_r) E(D_r, d_p) n_r(D_r) dD_r. \quad (1.136)$$

Paramétrisation de l'efficacité de collision

Un point clé de la paramétrisation est donc la paramétrisation de l'efficacité de collision, définie comme le rapport entre le nombre de collision entre les gouttes d'eau et les particules et le nombre de particules se trouvant dans le volume géométrique balayé.

L'expression que nous utiliserons est celle proposée dans Seinfeld et Pandis [1998] :

$$E = \frac{4}{Re Sc} (1 + 0.4 Re^{1/2} Sc^{1/3} + 0.16 Re^{1/2} Sc^{1/2}) + 4\phi (\omega^{-1} + [1 + 2 Re^{1/2}] \phi) + \left(\frac{St - S^*}{St - S^* + 2/3} \right)^{3/2} \left(\frac{\rho_p}{\rho_w} \right)^{1/2}, \quad (1.137)$$

où Re est le nombre de Reynolds de la goutte de pluie, Sc et St sont respectivement les nombres de Schmidt et de Stokes de la particule capturée, $\phi = \frac{d_p}{D_r}$ le rapport des diamètres, $\omega = \frac{\mu_w}{\mu_{air}}$ le rapport des viscosités et S^* le nombre de Schmidt critique

$$S^* = \frac{1.2 + 1/12 \ln(1 + Re)}{1 + \ln(1 + Re)}. \quad (1.138)$$

Les trois termes correspondent respectivement aux termes de diffusion brownienne, d'interception et d'impaction, qui sont les trois phénomènes pouvant mener à la capture d'une particule par une goutte de pluie.

1.3.5 Lessivage humide des aérosols : *in-cloud*

Lors de leur chute, les gouttes de pluie agrègent sur leur passage les gouttelettes de nuage, le gaz et les aérosols en suspension dans l'atmosphère. C'est le phénomène de lessivage humide. À l'intérieur d'un nuage, les polluants (gazeux et particulaires) sont presque entièrement absorbés par les gouttelettes de nuage de sorte que le lessivage humide se réduit à l'agréation de celles-ci par les gouttes de pluie.

Une concentration de polluant c étant donnée, son évolution due au lessivage humide dans les nuages est régie par l'équation

$$\frac{\partial c}{\partial t}(x, y, z, t) = -\Lambda(x, y, z) c(x, y, z, t), \quad (1.139)$$

où Λ est le coefficient de lessivage humide, exprimé en secondes, et dont l'expression dépend du processus de collision entre gouttes de nuage et gouttes de pluie. Pour cette raison il est indépendant du polluant considéré.

L'intégration de cette équation entre l'instant initial t_0 et final t_1 se fait analytiquement

$$c(x, y, z, t_1) = c(x, y, z, t_0) \exp[-\Lambda(x, y, z)(t_1 - t_0)]. \quad (1.140)$$

La paramétrisation utilisée est issue du modèle CAMx (International Corporation [2005]). Le volume balayé par une goutte de pluie dans sa chute par unité de temps est égal à

$$V = \frac{\pi}{4}(d_d + d_c)^2 \nu_d, \quad (1.141)$$

où

- d_c est le diamètre des gouttes de nuage, exprimé en mètre,
- U_{drop} est la vitesse de chute des gouttes de pluie, en m s^{-1} , donnée par la loi empirique (Scott [1978])

$$U_{drop} = 3100 D_r. \quad (1.142)$$

où D_r le diamètre de la goutte de pluie, exprimé en mètre, et donné par la loi empirique (Scott [1978])

$$D_r = 9.0 \times 10^{-4} p_0^{0.21} \quad (1.143)$$

dans laquelle P est le taux de précipitation, exprimé en mm h^{-1} .
Le coefficient de lessivage humide dans les nuages s'écrit alors

$$\Lambda = E \frac{\pi}{4} (d_c + D_r)^2 U_{drop} N_d, \quad (1.144)$$

où

- N_d est la concentration numérique ($\# \text{ m}^{-3}$) en gouttes de pluie, qui peut être calculé à partir du taux de précipitation

$$N_d = \frac{2.8 \times 10^{-7} p_0}{\pi (d_d)^3 \nu_d / 6}. \quad (1.145)$$

- Le nombre 2.8×10^{-7} prend en compte la conversion de p_0 de mm h^{-1} en m s^{-1} .
- E représente la probabilité qu'une goutte de nuage sur la trajectoire d'une goutte de pluie soit effectivement agrégée. Les flux d'air engendrés par la chute de la goutte de pluie viennent diminuer cette probabilité, de l'ordre de 0.9.

On admet généralement que le diamètre des gouttelettes de nuage est négligeable devant celui des gouttes de pluie

$$d_c \ll D_r \implies \Lambda = \frac{\pi}{4} (D_r)^2 U_{drop} N_d. \quad (1.146)$$

En remplaçant N_d par son expression (1.145) on obtient

$$\Lambda = 4.2 \times 10^{-7} \frac{E p_0}{D_r}, \quad (1.147)$$

puis D_r par son expression empirique (1.143)

$$\Lambda = 4.2 \times 10^{-4} p_0^{0.79}. \quad (1.148)$$

1.3.6 Lessivage humide d'un brouillard

Dans le cas d'un brouillard, diagnostiqué comme un nuage dont le premier niveau est au sol, le lessivage humide est paramétrisé en suivant Fahey [2003], avec un coefficient de lessivage donné par

$$\Lambda = \frac{0.014 L^{1.67} + 0.009 L^{1.08d0}}{L * H_{fog}}, \quad (1.149)$$

avec L le contenu en eau liquide moyen et H_{fog} la hauteur de la colonne de brouillard.

1.3.7 Dépôt sec

1.3.7.1 Modélisation des flux

Le dépôt sec intervient comme une condition aux limites appliquée à l'opérateur de diffusion

$$K_z \frac{dc}{dz} = E - v_{dep} c, \quad (1.150)$$

avec K_z le coefficient de diffusion verticale, E l'émission surfacique, et v_{dep} la vitesse de dépôt sec. On ne prend pas en compte ici les termes de resuspension.

1.3.7.2 Modèle théorique pour la vitesse de dépôt sec

La vitesse de dépôt sec s'exprime pour les particules en fonction des résistances aérodynamique et de surface et de la vitesse de sédimentation (Venkatram et Pleim [1999])

$$v_{dep} = \frac{v_g}{1 - \exp(-R)v_g}, \quad (1.151)$$

où $R = R_a + R_s$ la somme des résistances aérodynamique et de surface. Les paramétrisations des résistances au dépôt utilisées pour les particules sont inspirées de celle proposées dans Zhang et al. [2001].

Résistance aérodynamique

L'expression de la résistance aérodynamique utilisée pour les particules est identique à celle utilisée pour les gaz (Wesely [1989]).

Résistance de surface

La résistance de surface R_s transcrit plusieurs phénomènes traduisant la capacité de captation de la surface vis à vis des particules.

$$R_s = \frac{1}{3u_*(E_B + E_{IM} + E_{INT})R_1}, \quad (1.152)$$

avec :

- u_* , la vitesse de friction (en m s^{-1}).

- E_B représente la part des contacts particule/surface engendrés par la diffusion brownienne. Ce phénomène tend à égaliser les concentrations en particules entre la hauteur de référence et la surface.

$$E_B = \frac{\nu_{air}^{-\gamma}}{D_B} \quad (1.153)$$

avec γ un paramètre du modèle Zhang et al. [2001].

- E_{IM} est le coefficient d'impact et traduit le dépôt directement dû à l'inertie des particules :

$$E_{IM} = \left(\frac{St}{\alpha + St} \right)^2 \quad (1.154)$$

avec α un paramètre du modèle Zhang et al. [2001] et St le nombre de Stokes défini selon le type de terrain :

$$St = \begin{cases} u_{grav} \frac{u_*}{gA} & \text{pour les surfaces « rugueuses »} \\ u_{grav} \frac{u_*^2}{g\nu_{air}} & \text{pour les surface « lisses »} \end{cases} . \quad (1.155)$$

A est un paramètre du modèle appelé « rayon caractéristique des récepteurs » (en m).

- E_{INT} est le coefficient d'interception des particules par la surface :

$$E_{INT} = \frac{1}{2} \left(\frac{d_p}{A} \right)^2 . \quad (1.156)$$

- R_1 est le coefficient correcteur pour le rebond et décrit le rebond éventuel d'une particule sur la surface :

$$R_1 = \exp \left(-\sqrt{St} \right) . \quad (1.157)$$

Lessivage humide des gaz

Pour la phase gazeuse, le lessivage humide sous les nuages est paramétrisé par

$$L_{wet}(c_i) = -\Lambda_i c_i , \quad (1.158)$$

avec c_i la concentration de l'espèce chimique i . Le coefficient Λ_i est issu de Sportisse et Du Bois [2002]

$$\Lambda_i = \frac{10^{-6}}{3.6 U_{drop} \tau_{trans}} p_0 \exp \left(-\frac{z}{U_{drop} \tau_{trans} H R T} \right) , \quad (1.159)$$

où U_{drop} est la vitesse de chute de la gouttelette, p_0 l'intensité de pluie, z l'altitude, T la température, H la constante de Henry effective (dépendante du pH), R la constante des gaz parfaits et τ_{trans} l'échelle de temps du transfert d'une molécule à une goutte donnée par

$$\tau_{trans} = \frac{D_r}{6K_i} \quad (1.160)$$

avec D_r le diamètre représentatif de la goutte de pluie et K_i le coefficient de transfert de masse.

D_r et U_{drop} sont donnés en section 1.3.4 par les équations (1.128) et (1.129). Un point particulier lié à la modélisation multiphasique correspond à l'estimation du pH des gouttes de pluie pour le calcul des coefficients de la loi d'Henry pour le lessivage humide.

Durant le lessivage humide sous les nuages, les concentrations en équilibre des gaz solubles peuvent être considérablement affectées par la dissociation en ions lors de la dissolution dans l'eau. Pour prendre en compte ce processus, des coefficients efficaces d'Henry sont calculés selon le pH des gouttes de pluie qui est le pH des gouttes de nuage calculés dans la section 1.2.2.4.

1.3.8 Émissions

1.3.8.1 Émissions anthropiques

Les émissions de particules primaires sont généralement données en masse totale dans les inventaires. Par exemple, l'inventaire européen d'EMEP fournit des quantités annuelles de $PM_{2.5}$ et PM_{10} ou PM_{coarse} ou grossier (particules dont le diamètre est compris entre 2.5 et 10 μm).

Cependant les modèles d'aérosols ayant besoin d'une information plus précise en entrée, ces données brutes doivent être redistribuées temporellement, chimiquement et sur le spectre de diamètres. Dans le rapport d'EMEP (Simpson et al. [2003]), une paramétrisation pour la spéciation chimique et granulométrique des $PM_{2.5}$ et des PM_{coarse} est donnée de la manière suivante :

- tous les PM_{coarse} sont attribués à la poussière minérale (*mineral dust* MD) ;
- les $PM_{2.5}$ sont d'abord distribués chimiquement sur trois espèces primaires : la poussière minérale (MD), les aérosols organiques primaires (POA) et le carbone-suie (*black carbon* BC), selon le type des sources classées selon la nomenclature SNAP (voir tableau 1.11). Chaque espèce est ensuite distribuée sur deux modes : le mode d'Aitken et le mode d'accumulation (1.12).

Finalement, il reste à redistribuer ces quantités sur la discrétisation en taille du modèle d'aérosols. Pour le modèle résolu en taille SIREAM, on fait l'approximation que chaque section appartient à un seul mode, et on répartit équitablement les émissions sur chaque section du mode. Les tests de sensibilité ont montré que la redistribution des émissions n'a pas une grande influence en comparaison à d'autres paramètres.

La figure 1.7 montre, pour illustration, le total des émissions de PM_{10} pour l'année 2004 (en mégagramme). On remarque que Paris et sa région contribuent fortement à ces émissions dans un domaine contenant la France et ses pays frontaliers.

1.3.8.2 Sel de mer

Les sels de mer sont générés la plupart du temps par l'évaporation de jet de mer produit par l'éclatement de bulles pendant les formations de traînées blanches par les vents de surface.

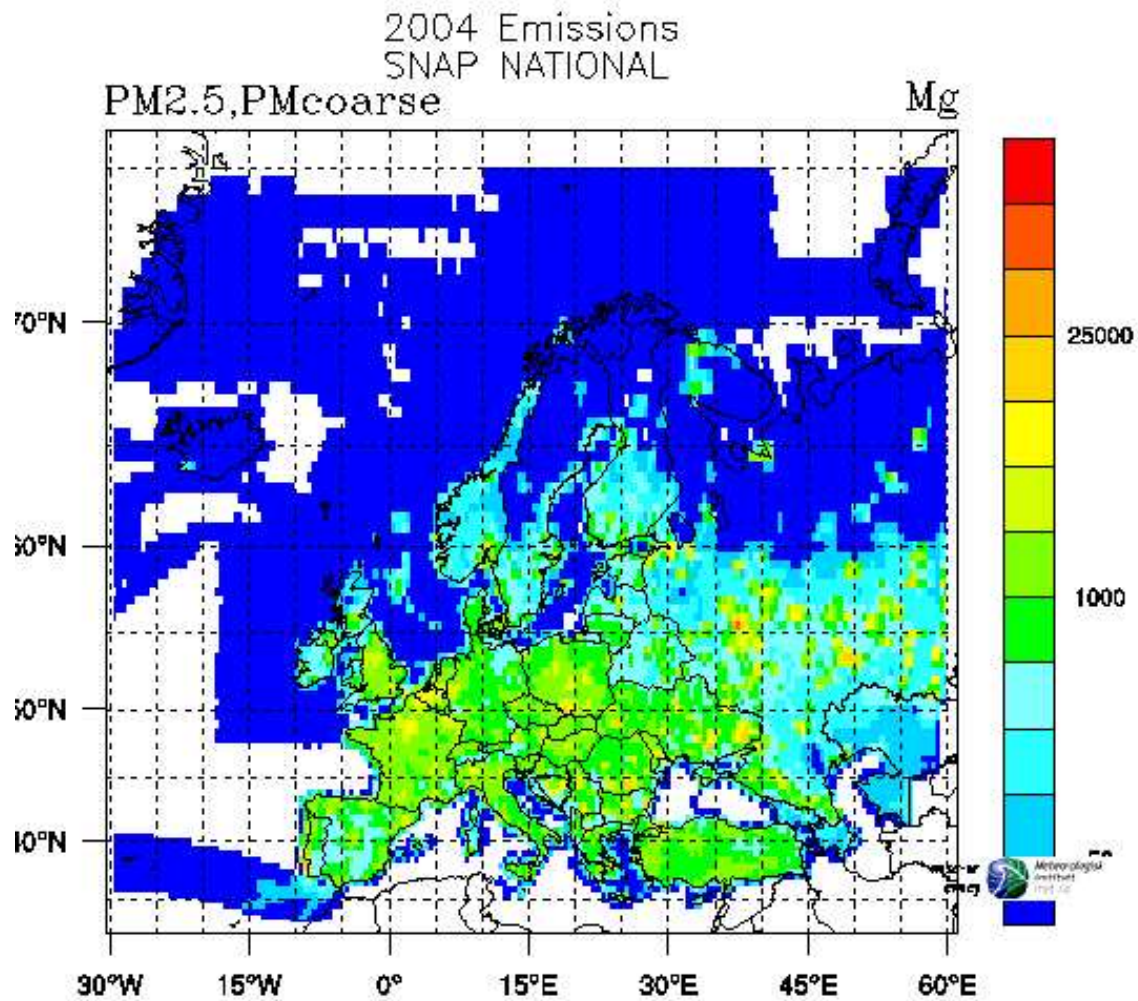


FIG. 1.7 – Total pour l'année 2004 des émissions de PM₁₀ sur l'Europe. Source : www.emep.int.

Type de source	POA	BC	MD
S1 : Production d'énergie	33	33	33
S2 : Combustion hors industrie	50	20	30
S3 : Combustion dans l'industrie manufacturière	33	33	33
S4 : Procédés de production	0	20	80
S5 : Extraction et distribution de combustibles fossiles	40	50	10
S6 : Utilisation de solvants et autres produits	40	20	40
S7 : Transport routier	40	20	40
S8 : Autres sources mobiles et machines	40	20	40
S9 : Traitement et élimination des déchets	10	60	30
S10 : Agriculture et sylviculture	70	0	30

TAB. 1.11 – Spéciation chimique des émissions de particules primaires PM_{2.5} (en %).

Mode	POA	BC	MD
Aitken : diamètre entre 0.02 µm et 0.1 µm	15	15	0
Accumulation : diamètre entre 0.1 µm et 2.5 µm	85	85	100

TAB. 1.12 – Spéciation granulométrique des émissions de particules primaires PM_{2.5} (en %).

Taux de génération du sel de mer

On cherche la fonction de densité dF/dr qui correspond au taux de génération des gouttelettes de sel de mer par unité de surface de mer et par incrément du rayon humide des gouttelettes (en nombre de particules $m^{-2} s^{-1} \mu m^{-1}$).

Deux mécanismes sont considérés : la génération indirecte par des bulles et la génération directe par des écumes. Selon la paramétrisation de Monahan (Monahan et al. [1986] et Gong et al. [1997]), ces deux mécanismes peuvent être modélisés par les fonctions de densités dF_0/dr et dF_1/dr , respectivement

$$\frac{dF_0}{dr} = 1.373 U_{10}^{3.41} r^{-3} (1 + 0.057 r^{1.05}) 10^{1.19 \exp(-B^2)}, \quad (1.161)$$

$$\frac{dF_1}{dr} = \begin{cases} 0 & r < 10 \mu m, \\ 8.60 \cdot 10^{-6} \exp(2.08 U_{10} r^{-2}) & 10 \mu m \leq r \leq 75 \mu m, \\ 4.83 \cdot 10^{-2} \exp(2.08 U_{10} r^{-4}) & 75 \mu m \leq r \leq 100 \mu m, \\ 8.60 \cdot 10^6 \exp(2.08 U_{10} r^{-8}) & r \geq 100 \mu m, \end{cases} \quad (1.162)$$

avec r le rayon des gouttelettes humides à RH=80 %, U_{10} la vitesse du vent à 10 m et $B = (0.38 - \log r)/0.65$.

La fonction de densité totale est alors :

$$\frac{dF}{dr} = \frac{dF_0}{dr} + \frac{dF_1}{dr}. \quad (1.163)$$

Selon Monahan et al. [1986] et Gong et al. [1997], la paramétrisation de dF_0/dr n'est valide que pour des rayons entre 0.8 µm et 10 µm. Comme dF_1/dr n'est non nul

que pour des rayons supérieurs à 10 μm , seule dF_0/dr est prise en compte dans les applications.

Pour des rayons plus petits que 0.8 μm , des paramétrisations existent (Martensson et al. [2003], Foltescu et al. [2005], Gong [2003]). Cependant, nous les négligerons par la suite, bien que certaines expérience montrent que leur nombre peut être important (Blanchard et Sydrek [1988]).

Taux de génération pour la masse sèche

La paramétrisation ci-dessous nous fournit des taux de génération pour des rayons humides à une humidité relative de 80 %. Le modèle prenant en compte les rayons secs pour les émissions d'aérosols, il nous faut déterminer les taux de génération pour des diamètres secs. D'après Lewis et al. [2006], on peut faire l'approximation $r_{80} \approx 2r_d$ où r_d est le diamètre sec et r_{80} le diamètre humide à RH=80 %. En effet, en calculant grâce à la formule de Gerber (équation 3.9 avec les coefficients donnés dans le tableau 1.10) les diamètres à RH=80 % pour des diamètres secs compris entre 1 nm et 10 μm , on obtient un ratio $C_{80} = r_{80}/r_d$ compris entre 1.97 et 2.1.

Le taux de génération de sel de mer pour un rayon sec r_d , dF/dr_d , peut être calculé à partir du taux dF/dr_{80} , qui est donné par la paramétrisation de Monahan pour un diamètre humide r_{80} à 80% d'humidité, par

$$\frac{dF}{dr_d} = C_{80} \frac{dF}{dr_{80}}, \quad (1.164)$$

avec $C_{80} = 2$ (Lewis et al. [2006]).

Le taux de génération de sel de mer pour la masse sèche, dF_M/dr_d , peut être calculé à partir du taux de génération du sel de mer pour le nombre dF/dr_d

$$\frac{dF_M}{dr_d} = \frac{dF}{dr_d} \frac{4\pi}{3} \rho_p r^3. \quad (1.165)$$

La densité est prise constante, $\rho_p = 2.165 \text{ g m}^{-3}$ (Lewis et al. [2006]; Gerber [1985]).

Finalement, la masse sèche de sodium et de chlorure émis par le sel de mer est calculée par

$$\begin{aligned} \frac{dF_{M,\text{Na}}}{dr_d} &= \frac{dF_M}{dr_d} x_d x_{\text{Na}}, \\ \frac{dF_{M,\text{Cl}}}{dr_d} &= \frac{dF_M}{dr_d} x_d x_{\text{Cl}}, \end{aligned} \quad (1.166)$$

où x_{Na} et x_{Cl} , les fractions massiques de sodium et de chlorure dans le sel de mer, sont données par Zhang et al. [2005] et Seinfeld et Pandis [1998] ($x_{\text{Na}} = 30.61\%$ et $x_{\text{Cl}} = 55.14\%$).

Intégration

Les modèles d'aérosols utilisent habituellement une distribution sèche d'aérosols (voir la section 1.2.1.1). Les frontières des différentes boîtes ou des différents modes de la distribution émise sont des rayons secs. Soient $r_{d,i}$ et $r_{d,i+1}$ les rayons limites de la boîte i de la distribution sèche d'aérosols.

Les masses émises de sodium et de chlore E_{Na} et E_{Cl} entre $r_{d,i}$ et $r_{d,i+1}$ sont calculées en intégrant l'équation (1.166) entre les rayons secs r_i et r_{i+1} et en utilisant l'équation (1.165)

$$E_{\text{Na}} = \int_{r_i}^{r_{i+1}} \frac{dF_{M,\text{Na}}}{dr} dr = \frac{4\pi}{3} \rho_P x_d x_{\text{Na}} \int_{r_i}^{r_{i+1}} r^3 \frac{dF}{dr} dr. \quad (1.167)$$

En faisant le changement de variable $r_{80} = C_{80}r$

$$E_{\text{Na}} = \frac{4\pi \rho_P x_d x_{\text{Na}}}{3 C_{80}^3} \int_{r_{80,i}}^{r_{80,i+1}} r_{80}^3 \frac{dF}{dr_{80}} dr_{80}, \quad (1.168)$$

où $r_{80,i} = C_{80} r_i$ and $r_{80,i+1} = C_{80} r_{i+1}$.

L'intégration numérique entre $r_{80,i}$ et $r_{80,i+1}$ est faite en utilisant la loi de Simpson. L'intervalle $[r_{80,i}, r_{80,i+1}]$ est d'abord redéfini avec $2N+1$ points a_j ($j = 0, \dots, 2N$) tels que

$$a_j = r_{80,i} + (r_{80,i+1} - r_{80,i}) \frac{j}{2N}.$$

L'intégrale de l'équation (1.168) est alors calculée par

$$\begin{aligned} \int_{r_{80,i}}^{r_{80,i+1}} r_{80}^3 \frac{dF}{dr_{80}} dr &= \frac{h}{3} \left(a_0^3 \frac{dF}{dr_{80}}(a_0) + 4 a_1^3 \frac{dF}{dr_{80}}(a_1) + 2 a_2^3 \frac{dF}{dr_{80}}(a_2) + \right. \\ &\quad 4 a_3^3 \frac{dF}{dr_{80}}(a_3) + 2 a_4^3 \frac{dF}{dr_{80}}(a_4) + \dots + \\ &\quad \left. 4 a_{2N-1}^3 \frac{dF}{dr_{80}}(a_{2N-1}) + a_{2N}^3 \frac{dF}{dr_{80}}(a_{2N}) \right). \end{aligned} \quad (1.169)$$

La figure 1.8 donne les émissions de sel de mer totales en $\text{g m}^{-2} \text{an}^{-1}$ sur l'Europe et pour l'année 2001 obtenues avec les paramétrisations décrites dans cette section.

1.3.9 Conclusion

Ce premier chapitre a permis de détailler la représentation d'un aérosol dans les modèles. On a vu quels processus de dynamique des aérosols étaient pris en compte en 0D et les paramétrisations nécessaires. Le modèle résolu en taille SIREAM a ainsi été décrit, ainsi que les outils numériques utilisés. Enfin, son application en 3D avec le couplage au modèle de Chimie-transport a été précisée.

Ceci correspond à l'état de l'art de ce que peut être un modèle d'aérosol actuel (à l'exception d'une représentation plus fine de la matière organique : on renvoie à l'article Debry et Seigneur [2007]). Il s'agit à présent de confronter le modèle aux cas réels, afin de le valider. Le chapitre 2 présente les résultats pour des données en masse et chimiques pour des réseaux de stations au sol. Dans le chapitre 3 on utilisera des données optiques, qui ne sont pas directement calculées par le modèle. On construira alors des méthodes de calcul de ces paramètres optiques, ce qui nécessitera de revenir sur les hypothèses et les choix définis ci-dessus (principalement sur la notion de mélange).

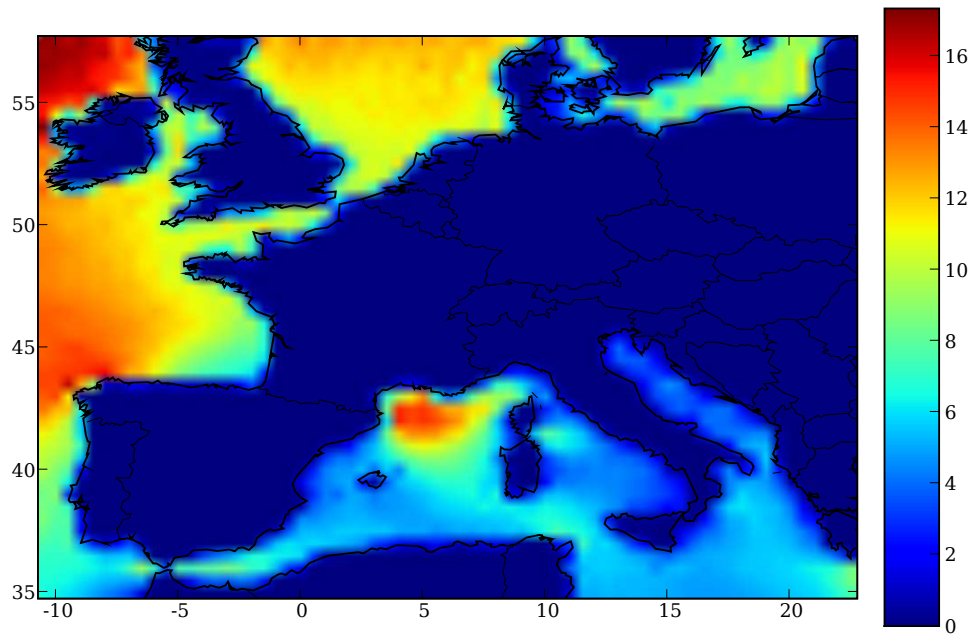


FIG. 1.8 – Emissions totales de sel de mer (en $\text{g m}^{-2} \text{an}^{-1}$) sur l'Europe pour l'année 2001. Calcul à l'aide du système POLYPHEMUS pour la paramétrisation de la génération de sel de mer par les mécanismes indirects.

Ce chapitre définit en quelque sorte une configuration du modèle, dans le sens où certains paramètres ont été figés. On peut remettre en cause ces choix, et se demander quels sont leurs impacts sur les résultats obtenus. Cela fera l'objet du chapitre 4, avec une analyse de sensibilité aux paramétrisations et aux choix numériques.

Enfin, on pourra se poser la question de l'amélioration du modèle grâce à des techniques d'assimilation de données. Le chapitre 5 présentera des calculs préliminaires dans ce sens.

Chapitre 2

Validation au sol

Ce chapitre présente des cas de validation du modèle 3D d'aérosols par comparaison à des mesures au sol. Trois cas sont présentés. Le premier, à l'échelle européenne, permet de se comparer à d'autres modèles existants. Ce cas est présenté succinctement et on renvoie à l'annexe B pour plus de détails. L'accent est mis sur à l'échelle régionale. Un cas d'étude sur l'Île-de-France est présenté afin d'effectuer une validation sur une période conséquente des indicateurs les plus courants : les PM_{10} et les $PM_{2.5}$. Enfin, des comparaisons plus fines avec les données chimiques et granulométriques de la campagne LISAIR sont présentées. Ces dernières permettent d'analyser plus finement les limites du modèle et l'impact de certains processus physiques, éventuellement manquants.

Sommaire

2.1	Simulation à l'échelle européenne	93
2.2	Paris : Simulation sur plusieurs mois pour les gaz et les particules.	97
2.2.1	Configuration	97
2.2.2	Résultats	99
2.2.2.1	Comparaisons modèle-mesures pour les PM_{10} et les $PM_{2.5}$	99
2.2.2.2	Impacts sur les gaz	100
2.2.3	Conclusion	106
2.3	Expérience LISAIR : données chimiques et granulométriques	106
2.3.1	Description de l'expérience	106
2.3.2	Configuration du modèle	108
2.3.3	Résultats	110
2.3.3.1	Comparaison à des données horaires	110
2.3.3.2	Comparaison à des mesures sur filtres.	111
2.3.4	Conclusion	124

Introduction

Lorsque cette thèse a commencé, une version du modèle d'aérosol avec le CTM 3D POLAIR3D existait déjà. Elle a été validée sur l'Asie dans le cadre de l'exercice MICS (Sartelet et al. [2007a]; Hayami et al. [2007]). Il a fallu ensuite le valider à l'échelle européenne. Ceci a fait l'objet de l'article :

Sartelet, K. N., Debry, E., Fahey, K. M., Roustan, Y., Tombette, M., et Sportisse, B. (2007c). Simulation of aerosols and gas-phase species over Europe with the Polyphe-mus system. Part I : model-to-data comparison for 2001. *Atmos. Env.*, 29 :6116–6131.

dont on présente succinctement les principaux résultats ici, les détails étant présentés dans l'annexe B. Cette validation à l'échelle continentale permet de considérer que les processus de grande échelle tels que le transport, les dépôts secs et humides, les paramétrisation d'émission de sels de mer ainsi que les conditions aux limites sont correctement pris en compte. La comparaison aux mesures montre que la composition chimique des aérosols du modèle est correcte.

Il s'agit d'une simulation sur l'année 2001 qui permet de créer des conditions aux limites pour d'autres simulations à une échelle plus petite, l'échelle régionale ou urbaine, comme dans la section 2.2 sur Paris et sa région ou les simulations de la section 2.3 pour l'exercice LISAIR. La section 2.2 reprend les résultats de l'article suivant :

Tombette, M. et Sportisse, B. (2007). Aerosol modeling at a regional scale : Model-to-data comparison and sensitivity analysis over Greater Paris. *Atmos. Env.*, 41 :6941–6950.

L'objet de cet article est la comparaison sur les six mois de l'été 2001 du modèle d'une part et des mesures du réseau automatique d'Airparif d'autre part pour certains gaz, pour les PM_{10} et les $PM_{2.5}$.

L'exercice LISAIR (section 2.3) est plus complet au niveau de la description de l'aérosol mais se situe sur une période plus courte (3 semaines en mai 2005) et en un seul point géographique (l'Hotel de Ville de Paris). Les résultats présentés sont issus du rapport :

Tombette, M. et Chazette, P. (2007). Comparaisons entre les observations de la campagne LISAIR et le modèle d'aérosols SIREAM. Rapport Technique 2007-18, CEREAS.

2.1 Simulation à l'échelle européenne

Des simulations avec le modèle POLYPHEMUS sur l'année 2001 ont été comparées à des données au sol de trois différents réseaux : EMEP (<http://www.emep.int>), BDQA (<http://www.atmonet.org/>) et Airbase (<http://air-climate.eionet.europa.eu/databases/airbase>). Les détails sur la configuration des simulations et sur les réseaux de mesures sont donnés en annexe B. Le domaine couvre l'Europe et s'étend jusqu'en Afrique du nord. Les coordonnées du point sud-ouest sont (10.75°O, 34.75°N) en longitude/latitude. Le domaine couvre une aire de $33.5^\circ \times 23^\circ$ avec un pas de 0.5° en longitude et en latitude. On considère cinq niveaux verticaux du sol à 3000 m d'altitude.

La distribution spatiale simulée des polluants sur l'Europe est montrée en figure 2.1 pour les PM₁₀, les PM_{2.5}, les poussières, le sel de mer, le nitrate et l'ammonium. La distribution spatiale des PM_{2.5} montre le même comportement que la distribution calculée par Bessagnet et al. [2004] pour l'année 1999, avec des concentrations fortes au-dessus de l'Italie, le nord-est de l'Espagne, les Pays-Bas, l'Allemagne et les pays de l'est. La distribution spatiale des PM₁₀ diffère de celle de Bessagnet et al. [2004], qui n'ont pas inclu le sel de mer et les poussières. Sur la figure 2.1, les concentrations élevées de PM₁₀ (plus de $20 \mu\text{g m}^{-3}$ et jusqu'à $40 \mu\text{g m}^{-3}$) observées dans la partie sud de l'Europe sont essentiellement des poussières du Sahara, tandis que les concentrations élevées dans la partie ouest (entre 20 et $25 \mu\text{g m}^{-3}$) sont essentiellement dues au sel de mer.

Les statistiques obtenues avec le modèle sur l'Europe en 2001 sont montrées pour les trois réseaux de mesures dans le tableau 2.1 pour les gaz et le tableau 2.2 pour les aérosols.

On remarque que les statistiques varient en fonction du réseau de données d'observations utilisé, car les stations ne sont pas filtrées de la même façon. Par exemple, les valeurs observées de NO₂ et de SO₂ sont trois fois plus fortes avec les stations de AirBase ou de la BDQA qu'avec les stations EMEP. Ces différences soulignent l'importance du filtrage des stations utilisé pour les comparaisons. Bien que les stations urbaines soient filtrées pour toutes les bases de données, certaines stations qui ne sont pas vraiment des stations de fond, comme les stations périurbaines, ne sont pas filtrées dans AirBase et BDQA.

Ces statistiques peuvent toutefois se comparer aux statistiques des autres modèles données dans l'exercice d'inter-comparaison Van Loon et al. [2004]. Pour plus de détails, on renvoie à l'annexe B.

Boylan et Russell [2006], sur la base d'indicateurs statistiques tels que l'erreur fractionnelle moyenne ($\text{MFE} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|s_i - o_i|}{(s_i + o_i)/2}$) et le biais fractionnel moyen ($\text{MFB} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{s_i - o_i}{(s_i + o_i)/2}$), établit des objectifs ($\text{MFE} \leq +50\%$ et $\text{MFB} \leq \pm 30\%$) et des critères ($\text{MFE} \leq +75\%$ et $\text{MFB} \leq \pm 60\%$) de performance pour les modèles d'aérosol.

Pour les PM₁₀, les critères de performance sont atteints par le modèle pour les comparaisons aux trois réseaux de mesures. De plus, les résultats obtenus pour EMEP et la BDQA remplissent largement les objectifs de performance, avec la MFE et la MFB bien en-dessous des seuils fixés pour les objectifs. Le modèle respecte les mêmes critères pour les espèces aérosols (sauf le chlore) que pour les PM₁₀ et les PM_{2.5}. La figure 2.2 montre

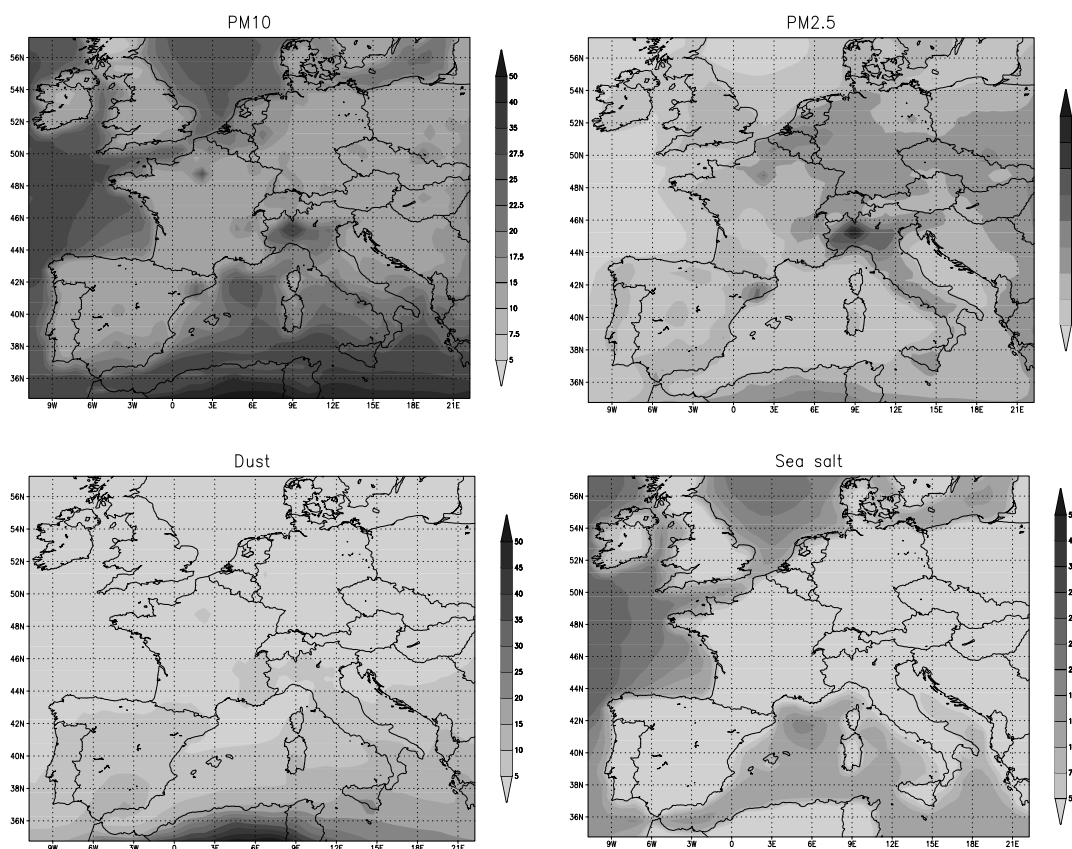


FIG. 2.1 – Concentrations moyennes annuelles (en $\mu\text{g m}^{-3}$) des composants des aérosols en 2001.

	Données	Stations	Moyenne Obs.	Moyenne Sim.	RMSE	corr	MFB	MFE
NO_2	EMEP	20	10.0	12.3	10.1	33.6	14	70
	AirBase	990	23.9	15.3	18.3	39.5	-38	74
	BDQA	84	21.9	13.8	18.2	38.2	-47	70
NH_3	EMEP	3	7.4	6.3	5.4	29.5	11	52
	AirBase	9	12.9	7.4	12.9	28.4	-21	92
HNO_3	EMEP	7	0.7	1.3	1.4	26.5	36	89
SO_2	EMEP	43	2.0	5.2	4.8	47.5	96	105
	AirBase	956	6.4	6.9	6.5	44.5	22	70
	BDQA	10	7.8	6.6	6.4	36.4	-16	60

TAB. 2.1 – Statistiques obtenus avec POLYPHEMUS sur l'Europe en 2001 pour les espèces gazeuses : nombre de stations utilisées pour calculer les statistiques, moyenne observée ($\mu\text{g m}^{-3}$), moyenne simulée ($\mu\text{g m}^{-3}$), RMSE ($\mu\text{g m}^{-3}$), corrélation (%), MFB (%) et la MFE (%)

	Données	Stations	Moyenne Obs.	Moyenne Sim.	RMSE	corr	MFB	MFE
PM ₁₀	EMEP	26	16.9	15.6	12.6	54.5	-7	50
	AirBase	529	24.9	15.4	16.6	44.0	-42	58
	BDQA	23	19.8	15.8	9.6	57.0	-25	40
PM _{2.5}	EMEP	17	12.6	8.4	8.6	54.1	-39	61
Sulfate	EMEP	57	2.5	2.1	1.7	55.8	-4	50
	AirBase	11	1.9	2.4	1.6	51.3	41	65
Nitrate	EMEP	14	2.6	4.1	3.1	41.4	32	75
	AirBase	8	3.5	4.4	2.7	71.7	8	54
Amm.	EMEP	9	1.8	2.0	1.3	51.9	20	50
	AirBase	8	1.8	2.0	0.9	74.7	15	36
Sodium	EMEP	3	1.3	3.1	3.0	62.8	67	79
Chlore	AirBase	7	0.9	3.1	3.5	69.8	83	102

TAB. 2.2 – Statistiques obtenues avec POLYPHEMUS sur l'Europe en 2001 pour les aérosols : le nombre de stations utilisées pour calculer les statistiques, la moyenne observée ($\mu\text{g m}^{-3}$), la moyenne simulée ($\mu\text{g m}^{-3}$), la RMSE ($\mu\text{g m}^{-3}$), la corrélation (%), la MFB (%), et la MFE (%).

la MFE à chaque station EMEP pour les PM_{2.5}, le sulfate, le nitrate, et l'ammonium. Pour les PM_{2.5}, les objectifs de performance ne sont pas remplis pour seulement 4 stations sur 17, et les critères ne sont pas remplis pour seulement 4 stations. De meilleurs résultats sont obtenus pour le sulfate et l'ammonium. Pour le sulfate, 38 stations remplissent l'objectif, et seulement 5 stations sur 57 ne remplissent pas le critère. Pour l'ammonium, 7 stations sur 9 respectent les objectifs et les critères de performance. Pour le nitrate, les résultats ne sont pas aussi bons que pour le sulfate : seulement 2 stations remplissent les objectifs, et seulement 8 stations sur 14 les critères. La plupart des grandes erreurs correspondent à des concentrations faibles de nitrate ($\simeq 1 \mu\text{g m}^{-3}$).

En conclusion, Les résultats obtenus avec POLYPHEMUS pour une simulation d'un an sur l'Europe sont bons au regard de l'état de l'art de la modélisation. Les critères de performance sont respectés pour les PM₁₀ et certaines espèces composantes de l'aérosol comme le sulfate, le nitrate et l'ammonium. Les comparaisons de corrélations et de RMSE avec celles de simulations d'autres modèles sur l'Europe pour 2001 montrent aussi les limites de ce modèle (tendance à surestimer le nitrate en hiver par exemple).

On obtient de bons résultats avec POLYPHEMUS pour le sulfate et l'ammonium. Les corrélations ont tendance à être dans la moyenne supérieure pour différents polluants comme les PM₁₀, le sulfate, l'ammonium, le nitrate et même le chlore et le sodium. Toutefois, les concentrations de nitrate ont tendance à être surestimées, mais on ne prend pas en compte ici l'évaporation du nitrate d'ammonium lors des mesures, qui peut s'avérer importante.

La robustesse des résultats obtenus avec POLYPHEMUS, comme tout système de modélisation, peut être remise en question. Le système est sensible à différentes pa-

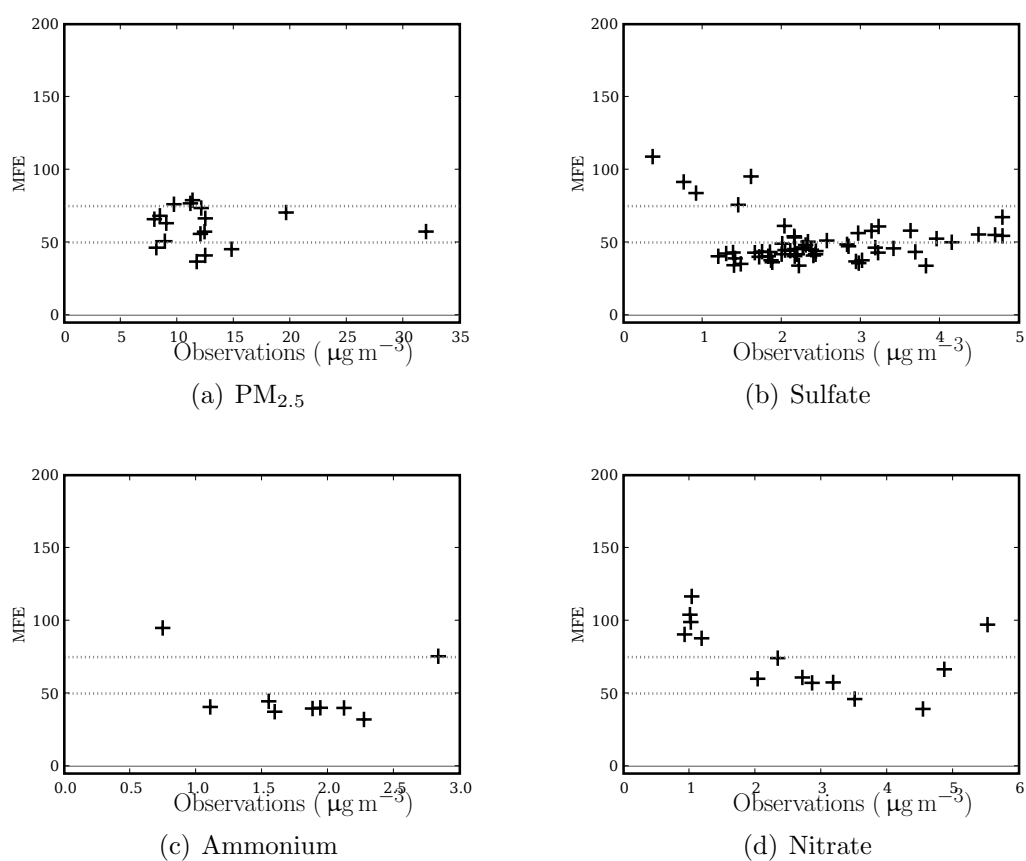


FIG. 2.2 – MFE à chaque station EMEP pour les PM_{2.5} (a), le sulfate (b), le nitrate (c) et l'ammonium (d). Les lignes pointillées représentent l'objectif de performance du modèle de 50% et le critère de performance de 70%.

ramétrisations, à différentes données d'entrée et aux schémas numériques. Chaque paramétrisation et chaque donnée d'entrée peuvent influencer les polluants de façon différente en hiver et en été. Pour chacune de ces différentes conditions ambiantes, une analyse de sensibilité aux différentes configurations du système et à différentes paramétrisations peuvent permettre de comprendre quel processus est la cause de la surestimation ou de la sous-estimation de certains polluants. Cette étude fera l'objet du chapitre 4.

La question la plus importante est relative à la robustesse des statistiques d'erreur modèle-mesures. De grandes différences existent entre les mesures d'AirBase et d'EMEP, bien que ces deux bases de données couvrent l'Europe. Par exemple, les moyennes observées pour les PM_{10} sont de $16.9 \mu\text{g m}^{-3}$ pour EMEP et $24.9 \mu\text{g m}^{-3}$ pour Airbase. Ces différences ne sont pas seulement dues aux artéfacts dans les méthodes de mesures, mais aussi à la façon de filtrer les stations dans la base de données. Par exemple, certains sites ne sont probablement pas représentatifs de valeurs de fond, et certains sites sont peut être fortement impactés par les conditions locales, comme l'orographie. Cette difficulté de comparaison de différentes bases de données est représentée dans les statistiques d'erreur, qui diffèrent selon la base de données utilisée. Pour les PM_{10} , la RMSE est seulement de $12.6 \mu\text{g m}^{-3}$ pour EMEP, mais monte jusqu'à $16.6 \mu\text{g m}^{-3}$ pour AirBase.

2.2 Paris : Simulation sur plusieurs mois pour les gaz et les particules.

La section ci-dessous reprend les résultats de l'article : Tombette, M. et Sportisse, B. (2007). Aerosol modeling at a regional scale : Model-to-data comparison and sensitivity analysis over Greater Paris. *Atmos. Env.*, 41 :6941–6950.

2.2.1 Configuration

Le domaine de calcul couvre Paris et sa région, l'Île de France. Le maillage est constitué de 44 points en longitude de 1.40°E à 3.55°E et 23 points en latitude de 48.10°N à 49.20°N avec un pas de 0.05° (de 3 à 6 kilomètres). Verticalement, 9 niveaux s'étendent de 15 à 2525 mètres.

On présente ici une simulation qui s'étend sur 6 mois, du 1^{er} avril au 30 septembre 2001. Les mesures d'Airparif utilisées sont effectuées avec un TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance) qui peut chauffer jusqu'à 50°C , température à laquelle les nitrates d'ammonium et les composés organiques semi-volatiles peuvent s'évaporer (voir Hodzic et al. [2005]).

Les champs météorologiques sont interpolés à partir des réanalyses du Centre Européen pour les Prévisions Météorologiques à Moyen Terme (CEPMET). Celles-ci sont données sur une grille de 0.36° horizontalement et sur une grille hybride verticalement. On considère que ces données sont suffisantes pour les comparaisons à long

terme, car le bassin parisien est caractérisé par un terrain plat et est généralement traversé par des fronts relativement homogènes. Toutefois, il est certain que des champs issus de simulations sur une grille plus fine seront nécessaires afin de mieux localiser les nuages et de mieux connaître leur durée de vie, et ainsi d'améliorer la description des processus de chimie en phase aqueuse. De nombreuses études tendent à montrer l'apport de l'amélioration des champs météorologiques aux résultats de qualité de l'air, spécialement en zone urbaine (Bornstein et al. [2001], Fisher et al. [2006]). Une analyse de sensibilité sur ces paramètres pour notre modèle doit cependant être entreprise. Pour le coefficient de diffusion verticale, nous utilisons la paramétrisation de Troen-Mahrt (Troen et Mahrt [1986]) pour la couche limite et la paramétrisation de Louis (Louis [1979]) au-dessus.

Les émissions sont calculées à partir de l'inventaire d'Airparif pour l'année 2000. Cet inventaire fournit les émissions surfaciques et volumiques pour 40 catégories différentes de source ou SNAP (*Selected Nomenclature for Air Pollution*) sur 3 niveaux, et pour les espèces NO_x en équivalent NO_2 , SO_2 , CO , Composés Organiques Volatils Non Méthaniques (COVNM), PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$, CH_4 et NH_3 . Les émissions ponctuelles de sources industrielles sont diluées dans une maille instantanément et à la hauteur donnée par l'inventaire. Les NO_x et le SO_2 sont répartis comme pour le calcul à l'échelle européenne. Les COVNM sont distribués selon la spéciation de l'*Institut für Energiewirtschaft und Rationelle Energieanwendung* (IER) de Stuttgart sur des espèces réelles; ces espèces réelles sont ensuite allouées à des espèces modèles (agrégation suivant Middleton et al. [1990]). Les émissions de PM_{10} et $\text{PM}_{2.5}$ sont distribuées sur le spectre de taille de la façon décrite dans le paragraphe 1.3.8.1. Par contre, ces émissions sont distribuées chimiquement selon la spéciation de CityDelta pour Milan (voir <http://aqm.jrc.it/citydelta/>) afin de mieux représenter la composition des émissions de PM en milieu urbain. Cette dernière inclut en plus des espèces primaires et des espèces secondaires (les espèces inorganiques).

Les conditions initiales et les conditions aux limites sont interpolées de la simulation européenne présentée dans l'annexe B. La figure 2.3 présente le domaine parisien imbriqué dans le domaine de la simulation européenne.

La configuration numérique du modèle considère que le spectre de taille des aérosols est divisé en 10 sections entre $0.01\ \mu\text{m}$ et $10\ \mu\text{m}$. On résout la condensation de manière hybride avec un diamètre de coupure à $1.25\ \mu\text{m}$. On résout aussi la coagulation. La nucléation n'est pas résolue car elle a un impact faible sur les concentrations de PM_{10} à cette échelle. On prend en compte les réactions hétérogènes à la surface des particules (voir section 1.2.2.6). Cependant, des tests préliminaires ont montré qu'en 3D, ces réactions (et particulièrement la réaction (R 1.7)) induisaient des concentrations de nitrate à l'intérieur des particules irréalistes. On a donc considéré une valeur plus faible pour la probabilité de réaction pour la réaction (R 1.7) par rapport à la valeur usuelle de la littérature ($\gamma_{\text{NO}_2} = 10^{-5}$).

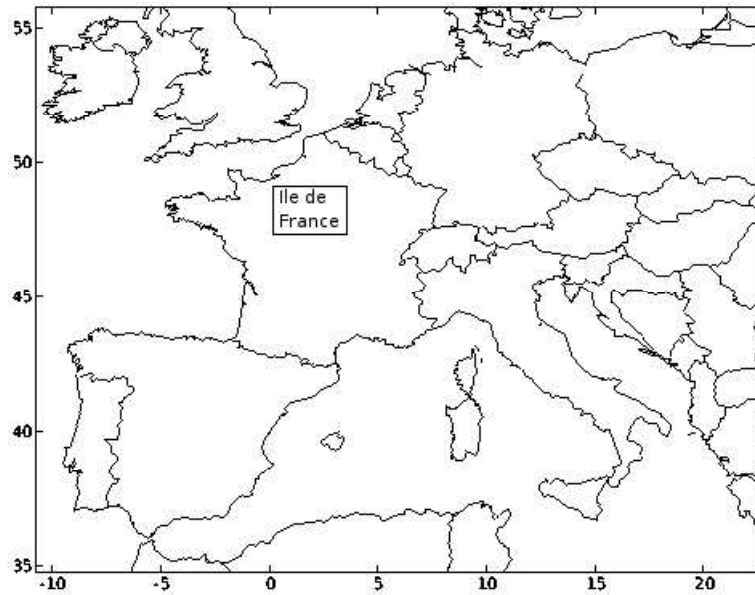


FIG. 2.3 – Domaines de simulation : échelle continentale et échelle régionale.

2.2.2 Résultats

2.2.2.1 Comparaisons modèle-mesures pour les PM_{10} et les $PM_{2.5}$

Les observations sont extraites des archives d’Airparif (disponibles sur leur site web <http://www.airparif.asso.fr>. Les stations sont localisées sur la figure 2.4) et le tableau 2.3 donne les polluants mesurés par chaque station.

Les statistiques sont calculées aux stations dont les données de PM sont disponibles mais qui ne sont pas des stations à proximité d’un fort trafic routier (comme la station du Boulevard Périphérique). Pour la période de simulation, on a ainsi sélectionné 8 stations pour les PM_{10} et une seule station pour les $PM_{2.5}$.

Les tableaux 2.4 et 2.5 illustrent des comparaisons modèle-mesures pour cette simulation préliminaire. Les statistiques sont calculées pour les concentrations moyennes journalières de PM_{10} et de $PM_{2.5}$ sur la base d’indicateurs décrits dans l’annexe C. Les indicateurs statistiques sont tirés de Seigneur et al. [2000]. La corrélation est une indication sur la faculté du modèle à reproduire les variations temporelles des concentrations. Le biais fractionnel (BF) donnera une quantification sur une éventuelle sous ou sur-estimation du modèle. La RMSE quantifie les erreurs faites en moyenne par le modèle. Enfin la NME permet de connaître l’échelle (en %) dans laquelle les concentrations simulées se trouvent par rapport aux observations.

La série temporelle et le diagramme de dispersion des PM_{10} observés et simulés à la station Gennevilliers sont donnés en figure 2.5. Les tableaux 2.4 et 2.5 donnent les statistiques pour les PM_{10} sur toute la période. Le tableau 2.6 montre les statistiques

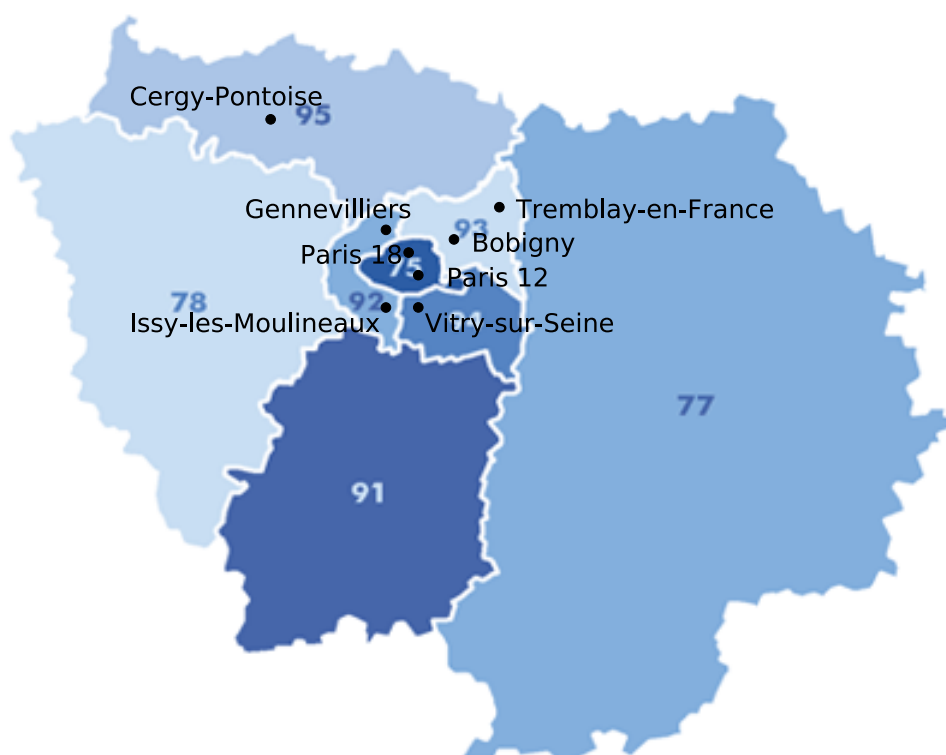


FIG. 2.4 – Stations du réseau d’Airparif utilisées dans cette étude.

pour les PM_{10} sans avril, un mois assez mal simulé. Une hypothèse avancée est que l’évaporation du nitrate d’ammonium lors des mesures a un impact plus grand au mois d’avril car les concentrations de nitrate sont plus importantes du fait des températures plus basses. Il faut souligner que les corrélations sont bien meilleures si l’on ne prend pas en compte le mois d’avril, toutes au-dessus de 50%, le biais BF est proche de 1.0 (sauf pour Bobigny et Tremblay-en-France) et les erreurs NME et RMSE sont réduites, ce qui est confirmé par le diagramme de dispersion de la figure 2.5. Le modèle n’est donc pas tendance à sur ou sous-estimer les PM_{10} .

2.2.2.2 Impacts sur les gaz

Les tableaux 2.7 et 2.8 donnent les statistiques pour les concentrations horaires d’ozone et de dioxyde d’azote aux stations qui mesurent aussi les espèces gazeuses. Les statistiques sont calculées pour deux simulations : une première simulation sans les aérosols (nommée « gas run ») et une deuxième simulation avec les aérosols (nommée « aerosol run »). On remarque qu’ajouter les aérosols a un impact considérable sur

Station	PM ₁₀	PM _{2.5}	O ₃	NO ₂
Paris 12	X			X
Paris 18	X		X	X
Genne.	X		X	X
Issy-les-M.	X			X
Bobigny	X			X
Tremblay-en-Fr.	X		X	X
Vitry-s-S.	X	X	X	X
Cergy Pontoise	X			

TAB. 2.3 – Liste des stations Airparif et les polluants mesurés à ces stations.

Station	Moy. Obs.	Moy. Sim.	RMSE	Correl. (%)	BF	NME (%)
Paris 12	22.7	30.1	11.9	41.9	1.43	41.3
Paris 18	23.7	27.4	10.6	40.7	1.27	35.1
Genne.	22.7	22.6	8.7	53.3	1.10	30.6
Issy-les-M.	20.8	33.9	16.3	61.0	1.70	64.1
Bobigny	23.5	22.3	8.4	46.5	1.02	27.8
Tremblay-en-Fr.	21.9	16.6	9.6	41.6	0.82	33.5
Vitry-s-S.	21.6	28.0	10.9	51.8	1.38	38.4
Cergy Pontoise	19.2	15.0	6.8	73.5	0.80	27.3

TAB. 2.4 – Comparaisons modèle-mesures pour les moyennes journalières de PM₁₀. Période : 2001-04-01 au 2001-09-30.

Station	Moy. Obs.	Moy. Sim.	RMSE	Correl. (%)	BF	NME (%)
Vitry-s-S.	14.5	20.6	9.3	55.6	1.52	49.0

TAB. 2.5 – Comparaisons modèle-mesures pour les moyennes journalières de PM_{2.5} pour la station Airparif Vitry-sur-Seine. Période : 2001-04-01 to 2001-09-30.

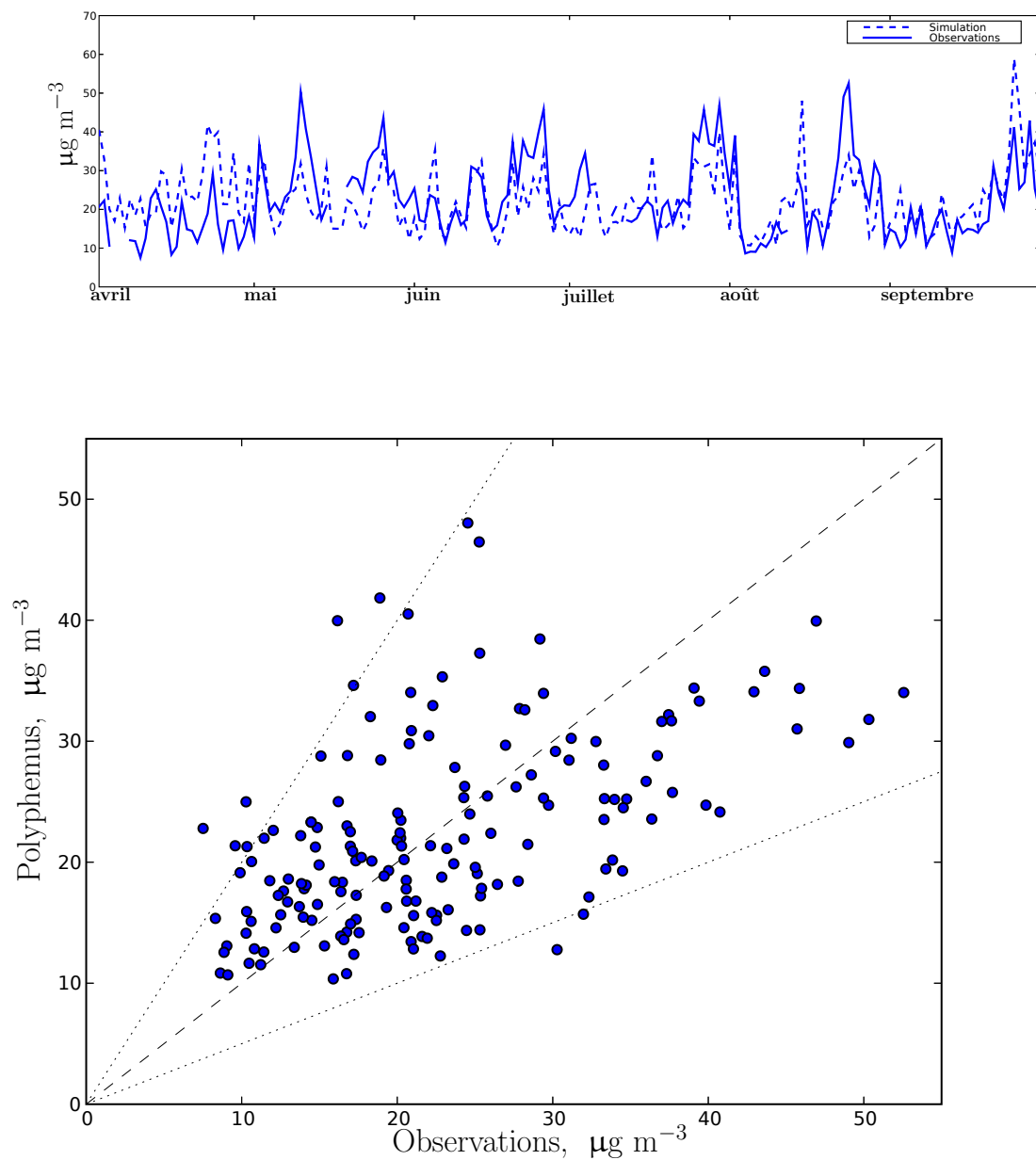


FIG. 2.5 – Série temporelle et diagramme de dispersion des concentrations de PM₁₀ observées et simulées à la station Gennevilliers. Les trois droites du diagramme de dispersion ont des pentes respectives de 1, $\frac{1}{2}$ et 2.

Station	Moy. Obs.	Moy. Sim.	RMSE	Correl. (%)	BF	NME (%)
Paris 12	23.6	29.5	10.6	50.1	1.33	34.7
Paris 18	25.0	26.6	9.1	51.2	1.14	28.3
Genne.	24.0	22.0	8.0	64.1	0.99	25.9
Issy-les-M.	21.6	33.1	14.3	70.0	1.58	54.5
Bobigny	24.6	21.7	8.1	56.5	0.93	25.2
Tremblay- en-Fr.	23.1	16.0	10.0	55.5	0.73	33.2
Vitry-s-S.	22.8	27.8	9.5	59.4	1.28	32.3
Cergy	19.2	15.0	6.8	73.5	0.80	27.3
Pontoise						

TAB. 2.6 – Comparaisons modèle-mesures pour les moyennes journalières de PM_{10} . Période : 2001-05-01 au 2001-09-30 (sans avril).

l’ozone (effet principalement dû aux réactions hétérogènes). Sa concentration en moyenne sur les stations est réduite, ce qui conduit à une sous-estimation alors que l’ozone est surestimé par la simulation sans aérosols. La RMSE et la corrélation sont cependant équivalentes, tandis que le biais semble meilleur pour la simulation avec aérosols. On peut en conclure que la simulation avec aérosols donne de meilleurs résultats pour l’ O_3 . Pour le NO_2 , la simulation avec aérosols a une erreur et un biais moindres, alors que la simulation sans aérosols a une meilleure corrélation.

Afin d’illustrer ces précédents résultats sur un exemple, les figures 2.6 et 2.7 montrent les variations journalières respectivement d’ O_3 et de NO_2 moyennées sur la période de simulation à la station Gennevilliers. Les pics d’ozone sont très bien simulés par le « gas run », alors que les pics de NO_2 sont surestimés. Pour les pics d’ozone, la différence entre les simulations avec ou sans aérosols vont de 2 à 7 $\mu\text{g m}^{-3}$ selon les stations. Les concentrations pour la simulation avec aérosols sont très basses en comparaison avec les observations, alors que la simulation sans aérosols reproduit bien les pics d’ozone. Les réactions hétérogènes éliminant le NO_2 , les concentrations de NO_2 sont mieux simulées pour l’ « aerosol run ».

Station	Moy. Obs.	Moy. Sim.	RMSE	Correl. (%)	BF
Paris 18	48.5	38.5/57.3	27.2/26.9	69.3/69.6	1.00/1.16
Genne.	53.5	48.9/54.2	24.8/25.8	70.5/70.2	1.55/1.81
Tr.-en-Fr.	55.6	52.1/59.4	29.4/29.9	66.6/67.8	2.65/2.98
Vitry.-s-S.	46.4	38.2/43.3	24.3/24.4	73.5/73.2	1.16/1.37

TAB. 2.7 – Comparaisons modèle-mesures pour les concentrations horaires d’ O_3 aux mêmes stations que pour les PM_{10} . Période : 2001-04-01 au 2001-09-30. Deux simulations sont présentées (« aerosol/gas run »).

Station	Moy. Obs.	Moy. Sim.	RMSE	Correl. (%)	BF
Paris 12	45.0	53.0/57.3	24.8/28.0	49.0/49.6	1.46/1.56
Paris 18	49.6	47.2/50.9	25.6/27.3	42.8/43.6	1.14/1.22
Genne.	37.2	33.5/36.3	22.5/23.4	53.9/54.1	1.18/1.26
Issy-les-M.	40.2	55.6/60.1	26.7/31.2	54.7/54.7	1.73/1.84
Bobigny	38.5	43.4/46.8	22.3/24.9	50.7/50.5	1.36/1.45
Tr.-en-Fr.	32.6	31.2/31.8	20.8/22.1	38.0/39.6	1.23/1.22
Vitry-s-S.	41.6	49.0/52.8	23.2/26.2	54.8/55.4	1.40/1.49

TAB. 2.8 – Comparaisons modèle-mesures pour les concentrations horaires de NO_2 aux mêmes stations que pour les PM_{10} . Période : 2001-04-01 au 2001-09-30. Deux simulations sont présentées (« aerosol/gas run »).

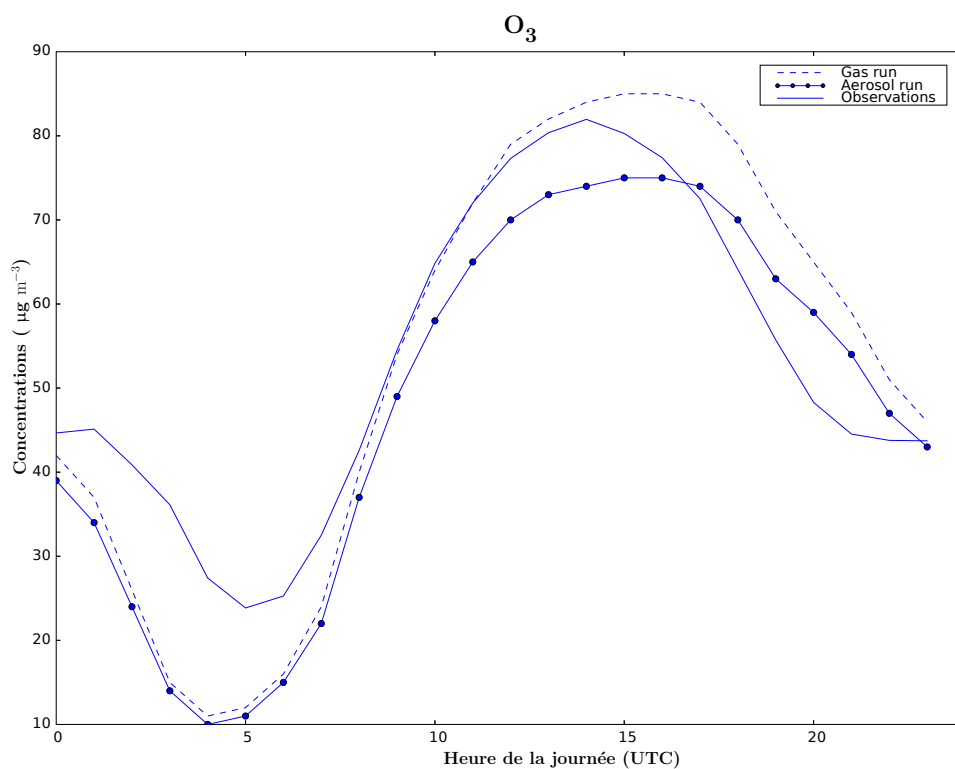


FIG. 2.6 – Variations journalières des concentrations d' O_3 , moyennées sur la période de simulation à la station Gennevilliers.

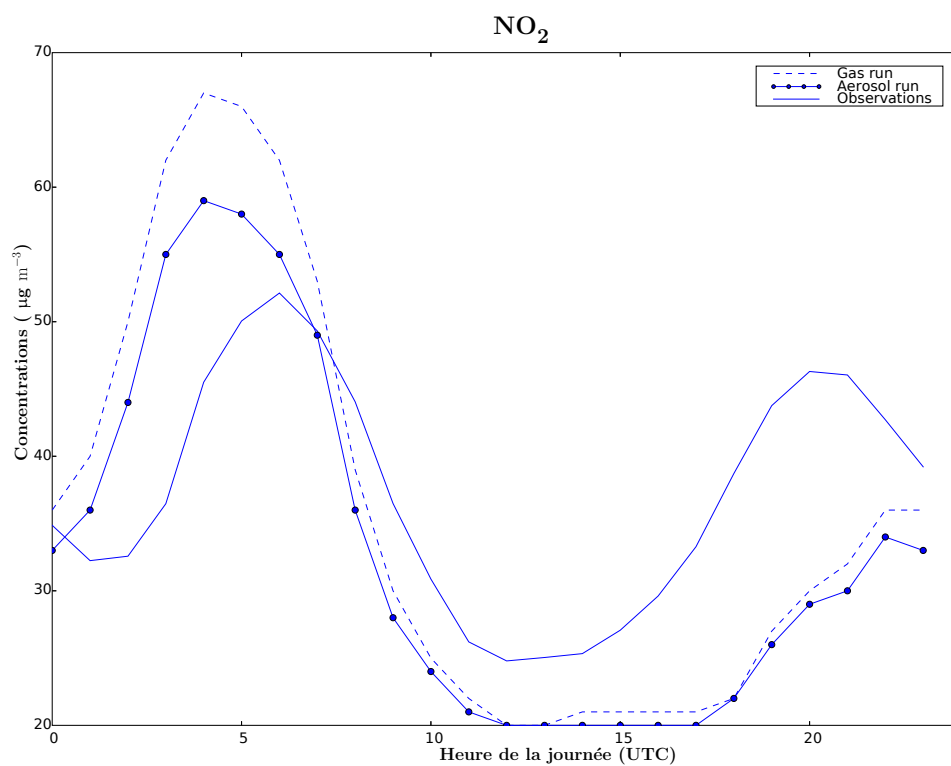


FIG. 2.7 – Variations journalières des concentrations de NO₂, moyennées sur la période de simulation à la station Gennevilliers.

2.2.3 Conclusion

Les calculs menés sur la période du 1er avril au 30 septembre 2001 ont permis d'évaluer les performances du modèle en comparaison aux observations disponibles. Du fait des réactions hétérogènes, le modèle d'aérosols a une forte incidence sur les espèces gazeuses et peut parfois détériorer les statistiques de comparaisons modèles-mesures pour l'ozone. Ceci peut indiquer que le modèle gazeux est trop contraint (ce que l'on peut désigner comme un *overtuning*), ou que les probabilités des réactions hétérogènes influençant l'ozone sont mal évaluées.

2.3 Expérience LISAIR : données chimiques et granulométriques

Le programme de recherche « Lidar pour la Surveillance de l'AIR » (LISAIR, Raut et Chazette [2007a]) s'inscrit dans le cadre de l'établissement d'une stratégie de réduction et d'identification des polluants particuliers dans le système atmosphérique.

L'expérience a été conduite afin de rassembler en un point donné différents types d'observations faisant appel à la détection *in situ* (mesures de composés gazeux et particuliers) et à la détection à distance par mesures lidar et radiométriques. L'objet de cette partie est d'étudier les résultats de cette campagne par comparaison entre les mesures et une simulation à l'échelle urbaine sur Paris.

2.3.1 Description de l'expérience

L'étude des polluants atmosphériques, et tout particulièrement celle visant à une meilleure compréhension de leur cycle de vie dans la basse et moyenne troposphère (entre 0 et 6 km d'altitude), passe par des approches impliquant de nombreux instruments. Ces approches sont nécessaires afin de permettre des études dites de « fermeture » qui permettront de déterminer les concentrations et les propriétés des polluants. Dans le cadre de la campagne LISAIR, les expérimentateurs se sont principalement intéressés aux aérosols et ont donc cherché à mettre en œuvre une expérience permettant de contraindre au mieux les différentes propriétés chimiques, structurales et optiques de l'aérosol sur Paris *intra-muros*. Il a donc été nécessaire de mettre en œuvre des instruments dont les principes de mesure sont très différents et qui, par ces différences, permettent de caractériser l'aérosol sur une grande dynamique de taille. Le tableau 2.9 mentionne tous les instruments et paramètres associés qui fournissent les données utilisées dans cette étude de comparaison modèle-mesures.

Afin de disposer de mesures représentatives des différentes configurations météorologiques sur le mois de mai (conditions printemps/été), la station SAM a été opérationnelle en continu sur toute la période de l'expérience, de jour comme de nuit.

Les instruments mis en œuvre, dont certains sont très coûteux, ne peuvent pas tous être disposés au niveau d'un réseau d'observation routinière. Il est donc difficilement envisageable d'effectuer une caractérisation complète de l'aérosol de pollution

Instruments	Paramètres recherchés
lidar LESAA 532 nm Polarisation	Profil vertical d’extinction, de dépolarisation de l’aérosol à 532 nm. Altitude des couches diffusantes.
Aethalomètre 7 longueurs d’onde	Concentration en carbone suie (partie absorbante de l’aérosol)
Micro-balance TEOM	Concentration massique PM ₁₀ de l’aérosol
Échantillonnage sur filtres	Composition chimique de l’aérosol par chromatographie ionique et méthode thermique : Composés soluble non inorganiques et différenciation carbone suie/carbone organique
Chromatographes portables	Hydrocarbures C ₂ à C ₆ et C ₅ à C ₁₂ CO
Analyseurs de gaz	Ozone, NO _x

TAB. 2.9 – Instruments de mesure impliqués dans la campagne LISAIR et paramètres mesurés associés, pour les paramètres utilisés dans cette étude de comparaison modèle-mesure.

sur l’ensemble de Paris. L’approche choisie a été de définir un « supersite » qui retrace correctement l’évolution diurne des polluants particuliers au sein de la capitale.

La station mobile SAM du LSCE dédiée à la mesure des polluants atmosphérique a donc été installée sur l’esplanade de l’Hôtel de Ville de Paris entre les 9 et 29 mai 2005. Elle a été implantée à 5 mètres de la façade du bâtiment comme le montre la figure 2.8. Elle était donc située entre les rues de Rivoli et les quais de Gesvres. Ces deux axes de circulation sont qualifiés d’axe rouge par la municipalité ; on peut donc considérer que la station SAM était une station trafic en centre urbain.

Les mesures *in situ* conduites à partir de la station SAM ont été effectuées par l’intermédiaire de têtes de prélèvement PM₁₀ placées au-dessus du camion à une hauteur approximative de 4 mètres par rapport au sol. Afin d’assurer le bon fonctionnement des têtes PM₁₀, les débits dans les lignes de prélèvement ont été asservis à l’aide de débitmètres massiques pour un débit optimal de 1 m⁻³ h⁻¹, soit 16.67 l min⁻¹.

Les prélèvements d’air pour les analyseurs de gaz ont été effectués sur le toit du camion à une hauteur approximative de 3.5 mètres par rapport au sol dans une cloche de protection contre la pluie. Les prélèvements sur filtre dédiés à l’analyse chimique des aérosols ont été effectués de manière similaire.

La station SAM avait à son bord le système lidar LESAA (Lidar pour l’Etude et le Suivi des Aérosols Atmosphériques) équipé de la polarisation. Les systèmes lidar étaient les principaux instruments de la campagne LISAIR (le lidar LAUV, léger et en sécurité optique, faisait aussi partie des instruments de LISAIR). Ils permettent d’obtenir des informations sur la répartition verticale mais aussi horizontale des polluants particuliers. La mesure lidar ne perturbe pas le milieu sondé à la différence d’un instrument de prélèvement *in situ* qui peut modifier considérablement les propriétés de l’aérosol atmosphérique. Un système lidar fonctionne suivant le même principe que le radar en

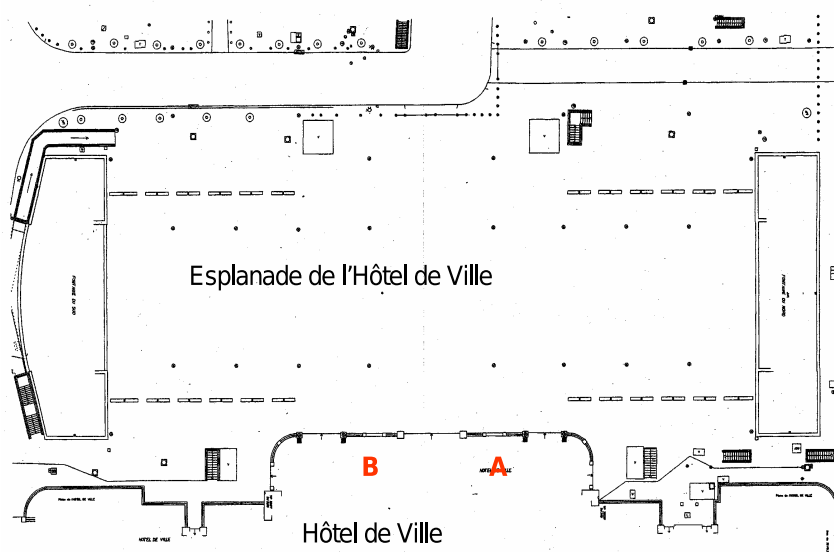


FIG. 2.8 – Implantation (point B) de la station mobile de mesure de la qualité de l'air devant l'Hôtel de ville de Paris.

utilisant comme émetteur un laser pulsé (figure 2.9). Le récepteur est constitué d'un télescope qui récupère la lumière diffusée par l'atmosphère dans sa direction. Puisque le télescope est placé à proximité immédiate du laser, on parle de lumière rétrodiffusée. Le faisceau laser se déplace à la vitesse de la lumière dans le milieu atmosphérique et lorsque qu'il rencontre les molécules de l'air et les aérosols il est rétrodiffusé en partie. La mesure se fait à des temps décalés par rapport à l'émission laser pulsée, on peut ainsi savoir à quelle distance l'atmosphère a diffusé la lumière laser. L'utilisation de décalages temporels successifs permet d'obtenir un profil lidar dans une direction d'observation donnée.

La comparaison avec les données du lidar ne se fera pas dans ce chapitre, mais dans le chapitre 3 sur les comparaisons modèle-mesures optiques.

2.3.2 Configuration du modèle

La configuration du modèle pour la simulation ci-dessous est identique à celle décrite au paragraphe 2.2.1, excepté que la condensation est résolue en mode tout équilibre. Cette hypothèse permet de réduire les temps de calcul et nous verrons dans le chapitre 4 son influence sur les résultats. Les caractéristiques principales de cette simulation sont les suivantes.

- *Le domaine* couvre Paris et sa région Ile de France. Le maillage est constitué de 44 points en longitude de 1.40°E à 3.55°E et 23 points en latitude de 48.10°N à 49.20°N avec un pas de 0.05° (de 3 à 6 kilomètres). 9 niveaux verticaux s'étendent de 15 à 2525 mètres.
- La simulation débute le 09-05-2005, afin de considérer une période de *spin-up*, au cours de laquelle on suppose que les espèces ont balayé tout le domaine à

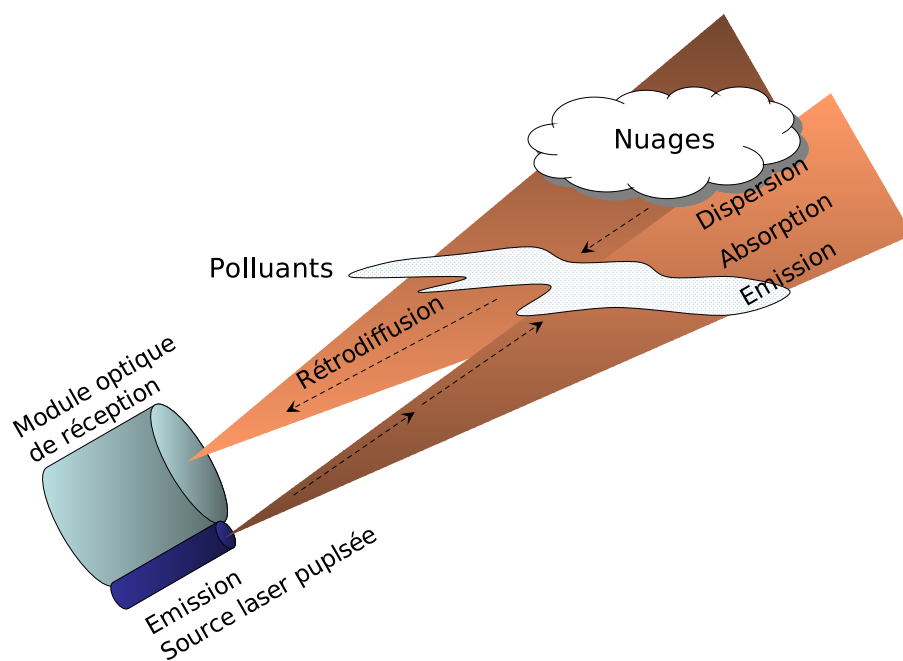


FIG. 2.9 – Principe de la mesure lidar, l'émission est assurée par un laser et la réception par un système optique de type télescope. Le faisceau laser émis dans l'atmosphère est rétrodiffusé par les molécules de l'air, les polluants particuliers ou les nuages.

travers l’advection. Les conditions initiales sont donc « oubliées » par le modèle et n’influencent donc plus la simulation à partir de la date de début des comparaisons le 10-05-2005.

- *Les champs météorologiques* sont interpolés des réanalyses du CEPMMT pour l’année 2005.
- *Les émissions* sont calculées à partir de l’inventaire d’AirParif pour l’année 2000, comme pour la simulation sur l’année 2001 présentée dans le paragraphe 2.2
- *Les conditions initiales et les conditions aux limites* sont interpolées d’une simulation européenne sur 2005. La configuration numérique (domaine horizontal, niveau verticaux, résolution de la condensation) est identique à celle présentée dans Sartelet et al. [2007c] et dans l’annexe B. Ne disposant pas de sorties de modèle global pour l’année 2005, les conditions aux limites GOCART pour 2001 ont aussi été utilisées en considérant qu’elles sont représentatives de moyennes climatiques. Les champs météorologiques ont été interpolés des champs issus du modèle du CEPMMT pour l’année 2005. Les émissions pour cette simulation européennes ont été calculées à partir de l’inventaire d’EMEP pour l’année 2003 (voir le paragraphe 1.3.8.1). Les émissions de sels de mer ont été calculées de la façon décrite au paragraphe 1.3.8.2.
- *La configuration numérique du modèle* pour les aérosols résoud la condensation en tout équilibre. Le spectre de taille des aérosols est divisé en 10 sections entre 1 nm et 10 μm . On résoud aussi la coagulation, mais la nucléation n’est pas résolue car elle la borne inférieure des diamètres des aérosols considérés dans la simulation est supérieure au diamètre typique des aérosols nucléés (de l’ordre de 0.001 μm). On prend en compte les réactions hétérogènes à la surface des particules avec pour probabilité de réaction pour la réaction impliquant le NO_2 baissé d’un ordre de grandeur par rapport à la valeur conseillée dans Jacob [2000] ($\gamma_{\text{NO}_2} = 10^{-5}$).

2.3.3 Résultats

Les différents instruments présentés dans le tableau 2.9 ont des temps d’intégration plus ou moins longs. On dispose donc de données horaires pour l’ozone, le CO, le NO, le NO_2 , le carbone suie et les PM_{10} (voir section 2.3.3.1). Pour le système de filtres, qui donne des données chimiques, la périodicité n’est pas homogène.

2.3.3.1 Comparaison à des données horaires

Les données des figures 2.10 et 2.11 montrent les évolutions horaires pour les mesures et la simulation de l’ozone, du CO, du NO, du NO_2 , du carbone suie et des PM_{10} .

On peut voir que l’ozone et le NO_2 sont largement sous-estimés. L’ozone étant un composant secondaire, probablement les constantes cinétiques ne sont pas adaptées à l’échelle urbaine. La simulation obtient de mauvais scores pour l’ozone : 30.8 $\mu\text{g m}^{-3}$ de RMSE et 57.5% de corrélation alors que les RMSE sont généralement autour de 20 $\mu\text{g m}^{-3}$ et les corrélations de 75-80% à l’échelle continentale. Cependant les derniers scores cités sont calculés avec des concentrations de fond et donc éloignées du trafic. De plus, la forte sous-estimation peut être expliquée par la surestimation du NO et

par l'ajout des aérosols dans la simulation, ce qui influence les concentrations d'ozone à travers le processus de réactions hétérogènes à la surface des particules comme nous l'avons vu au paragraphe 2.2.2.2 (Tombette et Sportisse [2007]).

Le NO_2 est surtout sous-estimé lors de l'événement de fortes concentrations de NO_2 entre le 17 et le 20 mai que la simulation semble ne pas prendre en compte, et sur les pics de la fin de la période considérée. Cet événement semble par ailleurs n'affecter que le NO_2 parmi les espèces auxquelles on s'intéresse ici.

Le NO est surestimé (moyenne simulée deux fois supérieure à la moyenne mesurée), mais la corrélation est assez bonne, puisqu'elle est de 76.6%. La surestimation du modèle est liée aux pics élevés qui apparaissent un peu avant le lever du soleil. La surestimation de ces pics par le modèle peut être dû au fait que la simulation ne prend pas en compte l'îlot de chaleur urbain durant la nuit, qui influence la hauteur de la couche limite. Ces remarques peuvent aussi valoir pour le CO , dont les concentrations sont aussi surestimées principalement sur les pics.

On voit aussi que la plupart des pics de carbone suie se retrouvent sur la simulation, avec une corrélation de 62.3%. Il est par contre sous-estimé, avec une moyenne simulée de $2 \mu\text{g m}^{-3}$ contre une moyenne observée de $3 \mu\text{g m}^{-3}$.

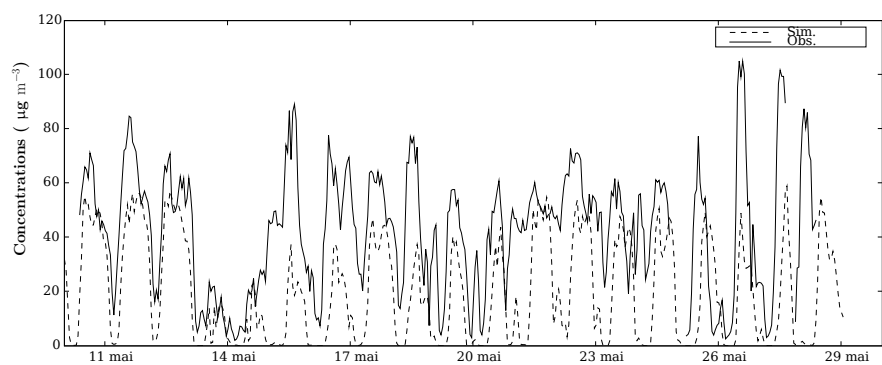
Les séries temporelles des PM_{10} montrent la difficulté à simuler le signal erratique des PM_{10} sur une journée. Les courbes montrent toutefois des tendances assez semblables, notamment l'augmentation des PM_{10} en fin de période. La simulation surestime toutefois en moyenne (la moyenne simulée étant de $31.3 \mu\text{g m}^{-3}$ contre $25.8 \mu\text{g m}^{-3}$ pour les observations). Il faut cependant noter que les mesures de PM_{10} par TEOM, sont effectuées avec une température de chauffage de 35°C , évaporant une partie des espèces organiques et du nitrate d'ammonium.

En conclusion, les comparaisons entre observations et simulation de polluants « classiques » sur des données horaires montrent que le modèle reproduit assez bien ceux-ci, en un point urbain fortement influencé par le trafic. Ce résultat est à nuancer pour l'ozone, mais est particulièrement vrai pour les espèces primaires.

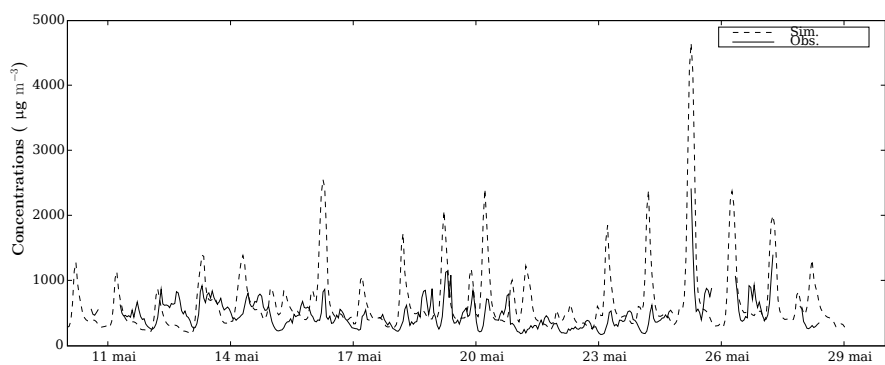
2.3.3.2 Comparaison à des mesures sur filtres.

Les données des filtres sont des données à la fois chimiques et granulométriques. En effet, le dispositif mettait en place deux filtres. Le premier, avec des orifices de $8 \mu\text{m}$, est considéré comme laissant passer les particules de moins de $2.5 \mu\text{m}$ de diamètre (statistiques d'impacts). Les particules impactées sur ce filtre constituent donc essentiellement les particules du mode grossier, ou « *coarse* ». Les particules passant le premier filtre vont ensuite impacter le second, qui a des orifices de $0.4 \mu\text{m}$ de diamètre. Les particules impactées par ce filtre constituent donc quasiment la totalité des particules restantes, soit l'équivalent des $\text{PM}_{2.5}$, que nous appellerons aérosols fins ou « *fine* » en anglais. Les filtres sont ensuite analysés, et la composition chimique du total est ainsi connue. Cette frontière de $2.5 \mu\text{m}$ est donnée pour un diamètre humide ; c'est sur la base de ce diamètre humide que nous agrégerons les sections des sorties de la simulation.

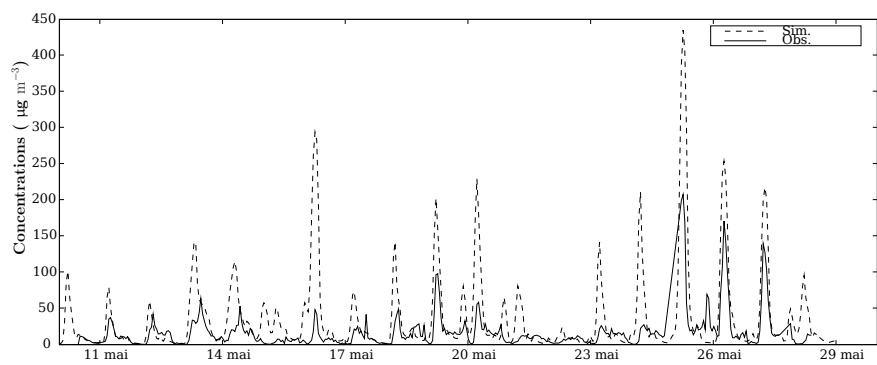
Ces données plus précises, d'une part sur les composants des aérosols et, d'autre part, sur la répartition entre « gros » et « petits » aérosols, permet de mieux comprendre les processus mis en jeu, ce qui est impossible à voir directement sur la variable agrégée



(a) O_3

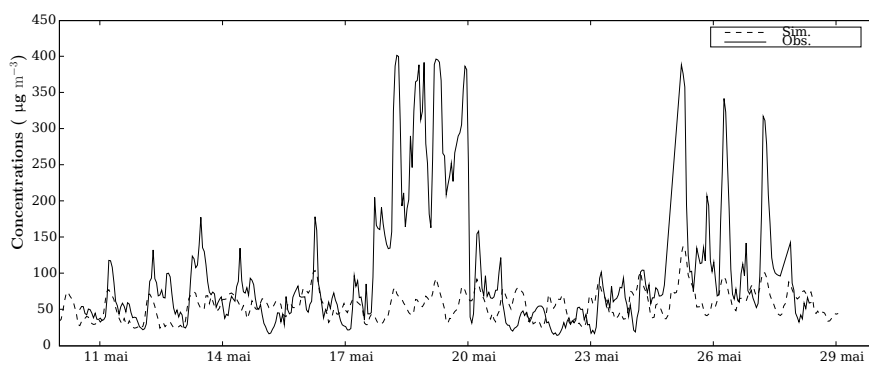


(b) CO

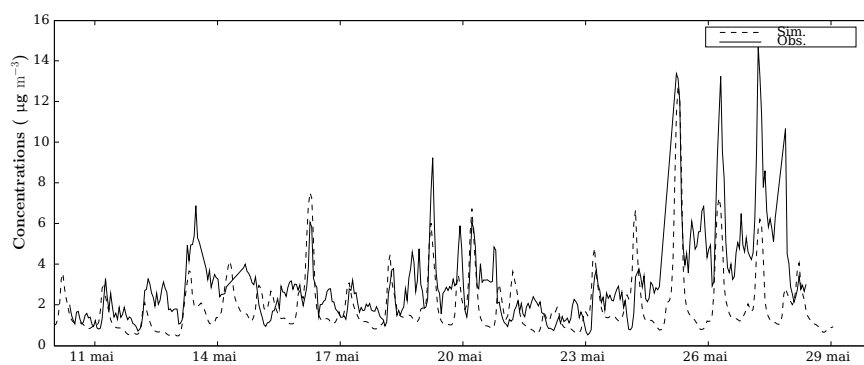


(c) NO

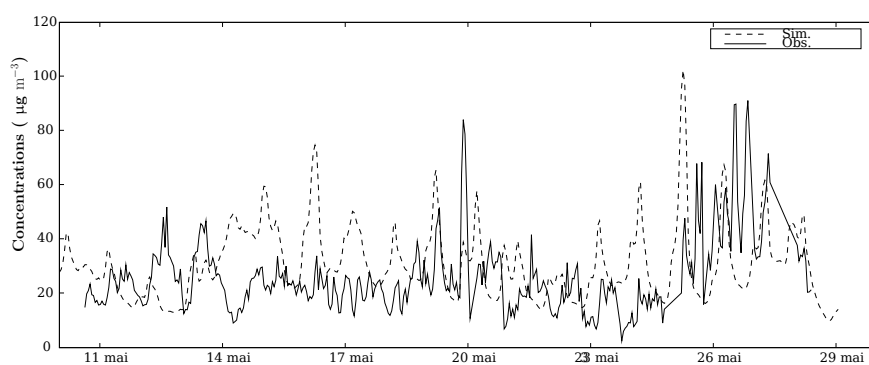
FIG. 2.10 – Comparaisons entre les observations horaires et la simulation pour l'ozone(a), le CO (b) et le NO (c).



(a) NO₂



(b) Carbone suie



(c) PM₁₀

FIG. 2.11 – Comparaisons entre les observations horaires et la simulation pour le NO₂ (a), le carbone suie (b) et les PM₁₀ (c).

PM₁₀.

En ce qui concerne les espèces primaires, on remarque tout d’abord pour le carbone suie (figure 2.12) que la simulation est en accord avec les observations dans les deux sections de taille. On remarque par contre sur la figure 2.13 que la simulation surestime énormément les poussières minérales pour les particules fines, où il n’en n’existe pratiquement pas dans les observations. Ceci peut venir de la spéciation des émissions (on rappelle que l’on a pris celle établie pour Milan par l’exercice CityDelta) qui place des poussières minérales dans les aérosols fins. La spéciation EMEP, qui est plutôt adaptée à l’échelle continentale, donne les mêmes conclusions. On peut alors avancer deux solutions :

- le développement d’une spéciation des émissions particulière pour Paris. Les bonnes méthodes adaptées pour cela sont les méthodes de modélisation inverse, que l’on pourrait développer en perspective du chapitre 5 ;
- un inventaire qui comprendrait la spéciation spatialisée, car la proximité du trafic implique des différences dans la composition chimique des émissions.

Toujours pour les poussières minérales, on remarque que pour les gros aérosols, la simulation est correcte sauf sur la fin de la période, à partir du 25 et jusqu’au 28 mai. Cette période est caractérisée par un fort ensoleillement et des températures chaudes, donc un sol très sec. Il est probable que le processus de resuspension des particules de poussière, qui n’est à l’heure actuelle pas inclus dans le modèle utilisé, peut être la source d’une grande quantité de particules, spécialement en milieu urbain et dans une période sèche.

Les organiques sont très largement sous-estimés sur la figure 2.14. Les organiques simulés sont trois fois moins importants que les organiques observés pour les petits aérosols, et dix fois moins dans le mode grossier. Les organiques secondaires sont très peu produits par le modèle, alors qu’ils sont un constituant majeur de l’aérosol réel. Cette sous-estimation est surtout visible sur la fin de la période, où la photochimie a pu former plus d’espèces organiques semi-volatiles qui s’adsorbent sur les aérosols présents. Le modèle d’organiques actuel de SIREAM (Schell et al. [2001a]) ne comporte que 8 espèces d’organiques semi-volatils. Un modèle prenant en compte plus d’espèces est en développement, sur la base de Pun et Seigneur [2007]. D’après les premiers résultats de ce module, les SOA seraient augmentés d’environ 30% (Debry et Seigneur [2007]). Cependant, comme le souligne Pun et Seigneur [2007], les relations entre organiques et eau liquide sont encore mal déterminés et paramétrisés, car les expériences en chambre sont effectuées sous des conditions de RH faible.

Pour le sulfate (figure 2.15, la simulation est en moyenne en accord avec les observations (moyenne de $3.68 \mu\text{g m}^{-3}$ contre $2.29 \mu\text{g m}^{-3}$ observés pour les aérosols fins et $0.52 \mu\text{g m}^{-3}$ contre $0.69 \mu\text{g m}^{-3}$ observés pour le mode grossier). On voit que pour le mode fin, certains épisodes sont surestimés. Cette surestimation peut venir de la résolution de la condensation du H_2SO_4 , qui est instantanée et totale dans notre modèle. Une autre solution est que la formation du S(VI) par le module de chimie en phase aqueuse se produit sur des particules trop petites, ce qui indiquerait que le diamètre actuel d’activation est trop bas ($0.2 \mu\text{m}$ dans la configuration actuelle). Les faibles corrélations entre simulation et observation (négatives dans les 2 classes de taille) montrent qu’il est encore difficile de bien simuler le sulfate et que des efforts

restent à faire dans cette direction.

Sur la figure 2.16, le nitrate dans les petits aérosols montre un très bon accord avec les observations (80% de corrélation), bien qu'il soit surestimé. On soupçonne pour cette surestimation d'une part l'évaporation du nitrate d'ammonium sur les filtres lors des mesures, d'autre part les réactions hétérogènes à la surface des aérosols, qui sont très fortement productrices de HNO_3 et dont l'on a déjà réduit les probabilités de réaction. On remarque aussi que la simulation ne donne pas de nitrate dans le mode grossier, tandis que l'on en observe dans la réalité. Ceci corrobore les résultats de Hodzic et al. [2006a]. Cela montre probablement qu'il manque la paramétrisation de la formation du nitrate sur le calcium dans notre modèle.

L'ammonium (figure 2.17 dans le mode fin est en accord avec les observations (64% de corrélation), même s'il est surestimé (moyenne de $2.23 \mu\text{g m}^{-3}$ contre $1.31 \mu\text{g m}^{-3}$ pour les observations, ce qui peut être aussi dû à l'évaporation du nitrate d'ammonium). Par contre, il est très sous-estimé dans le mode grossier, ce qui doit être dû au manque de nitrate : l'équilibre thermodynamique n'existe alors plus qu'entre l'ammonium, le sulfate et les sels de mer.

Les sels de mer sont représentés sur les figures 2.18 pour le sodium et 2.19 pour le chlore. Ces deux espèces sont sur-estimées dans le mode fin, malgré l'absence de paramétrisation pour les petits diamètres. Ils sont par contre sous-estimés dans le mode grossier, ce qui tend à indiquer que la paramétrisation actuelle ne prenant pas en compte les mécanismes directs de génération des sels de mer est incomplète.

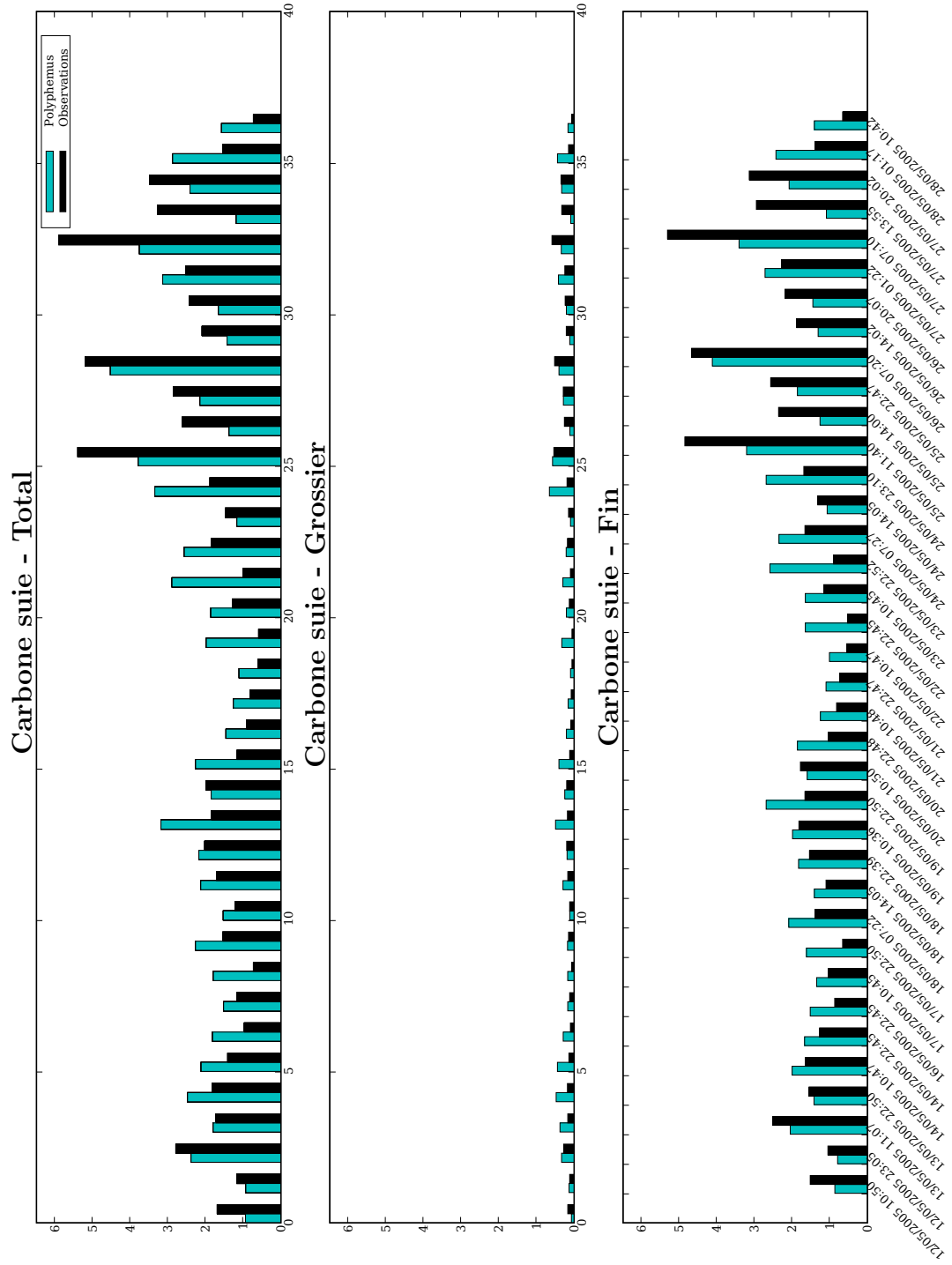


FIG. 2.12 – Comparaisons entre les observations horaires de carbone suie de l'expérience LISAIR avec les sorties de POLYPHEMUS.

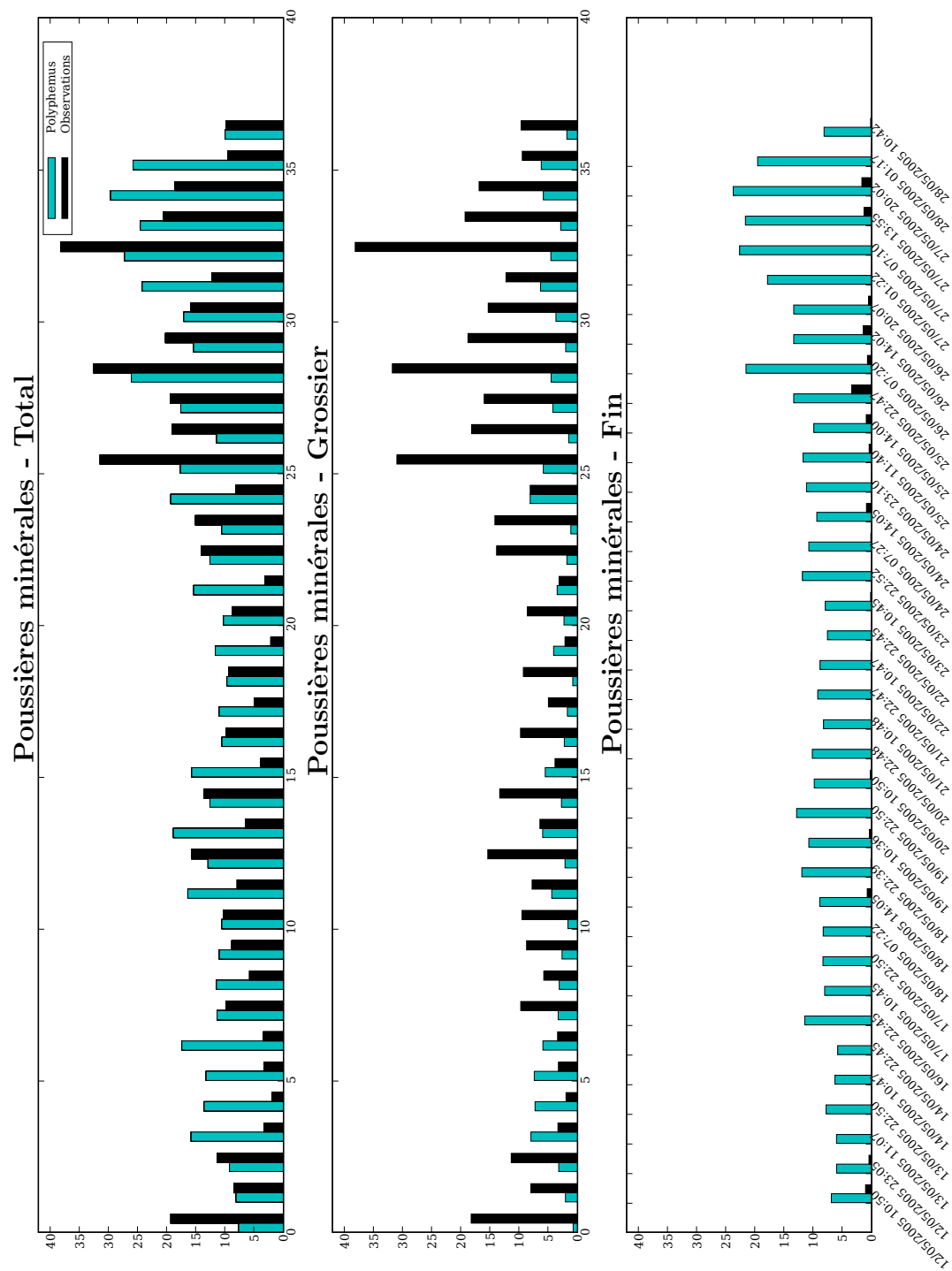


FIG. 2.13 – Comparaisons entre les observations horaires de poussières minérales de l'expérience LISAIR avec les sorties de POLYPHEMUS.

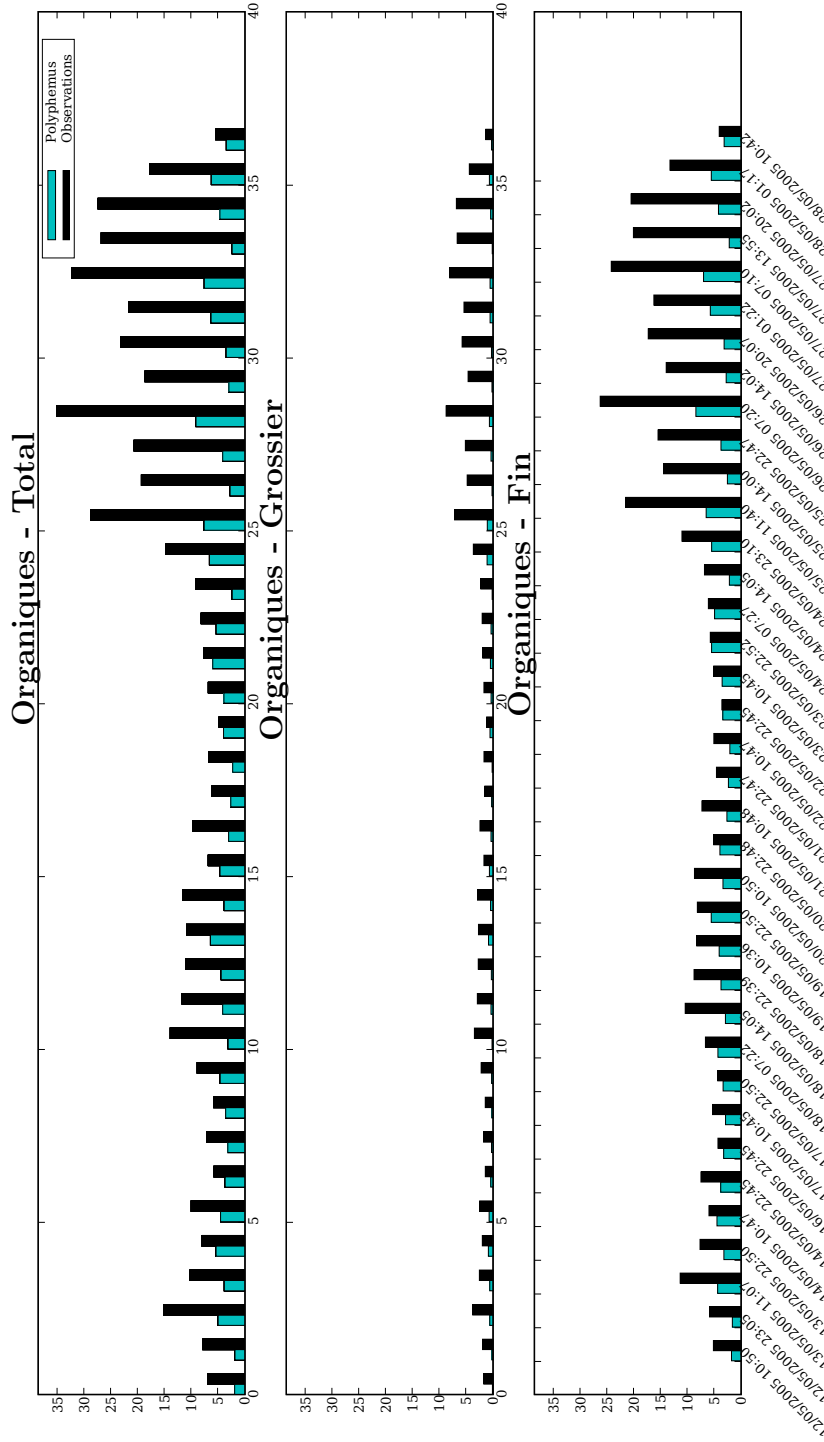


FIG. 2.14 – Comparaisons entre les observations d'organiques de l'expérience LISAIR avec les sorties de POLYPHEMUS.

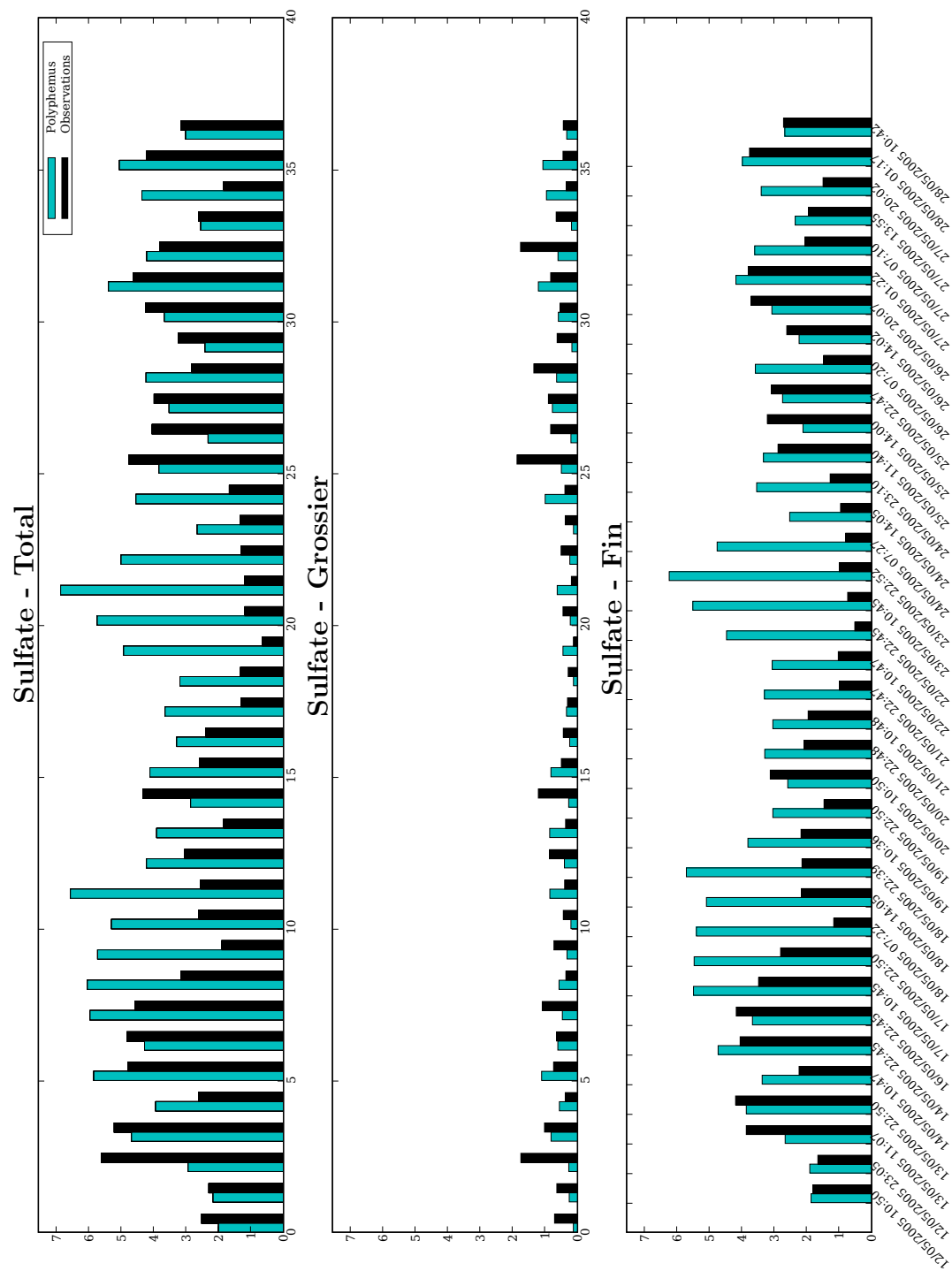


FIG. 2.15 – Comparaisons entre les observations horaires de sulfate de l'expérience LISAIR avec les sorties de POLYPHEMUS.

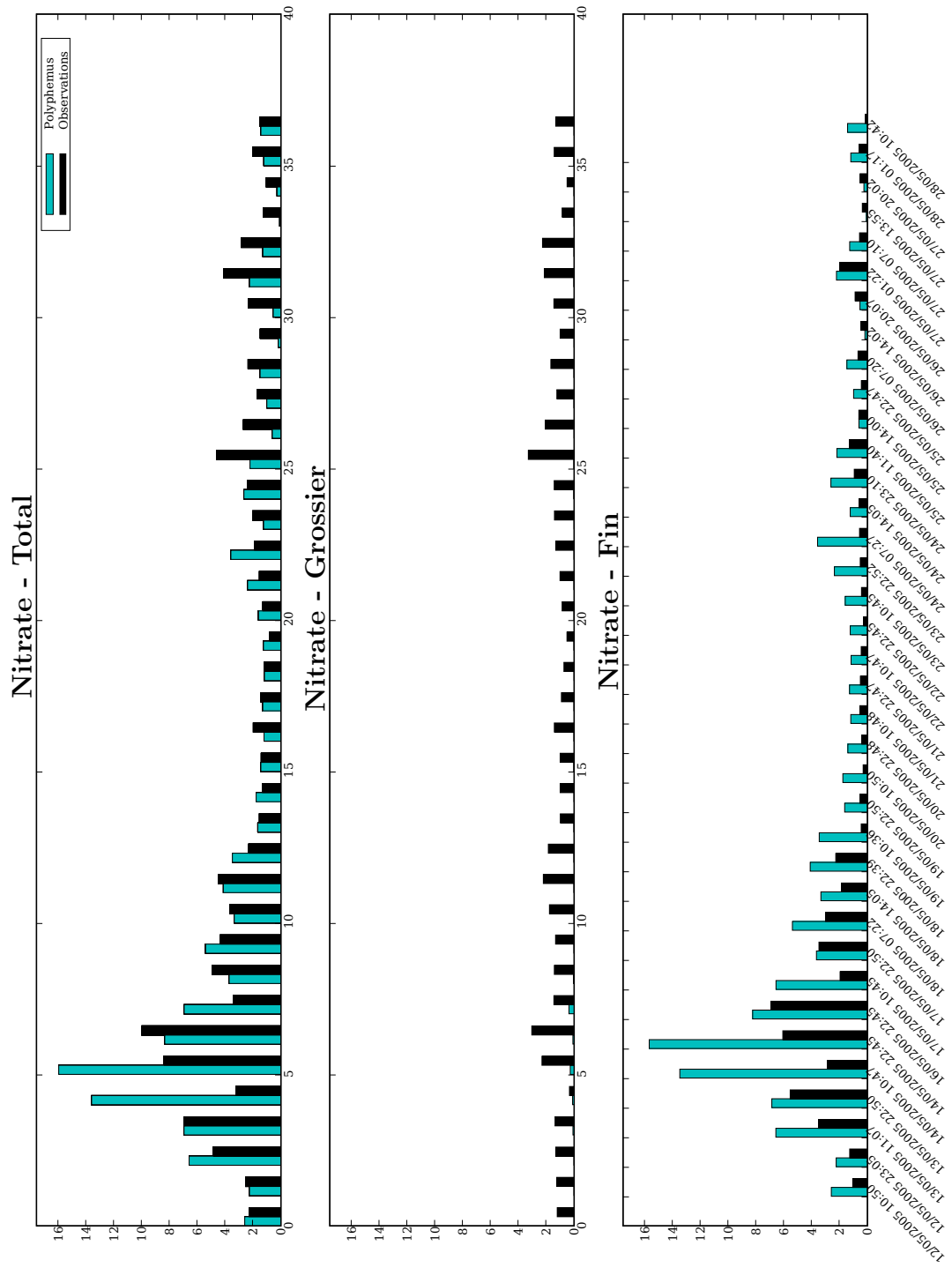


FIG. 2.16 – Comparaisons entre les observations horaires de nitrate de l'expérience LISAIR avec les sorties de POLYPHEMUS.

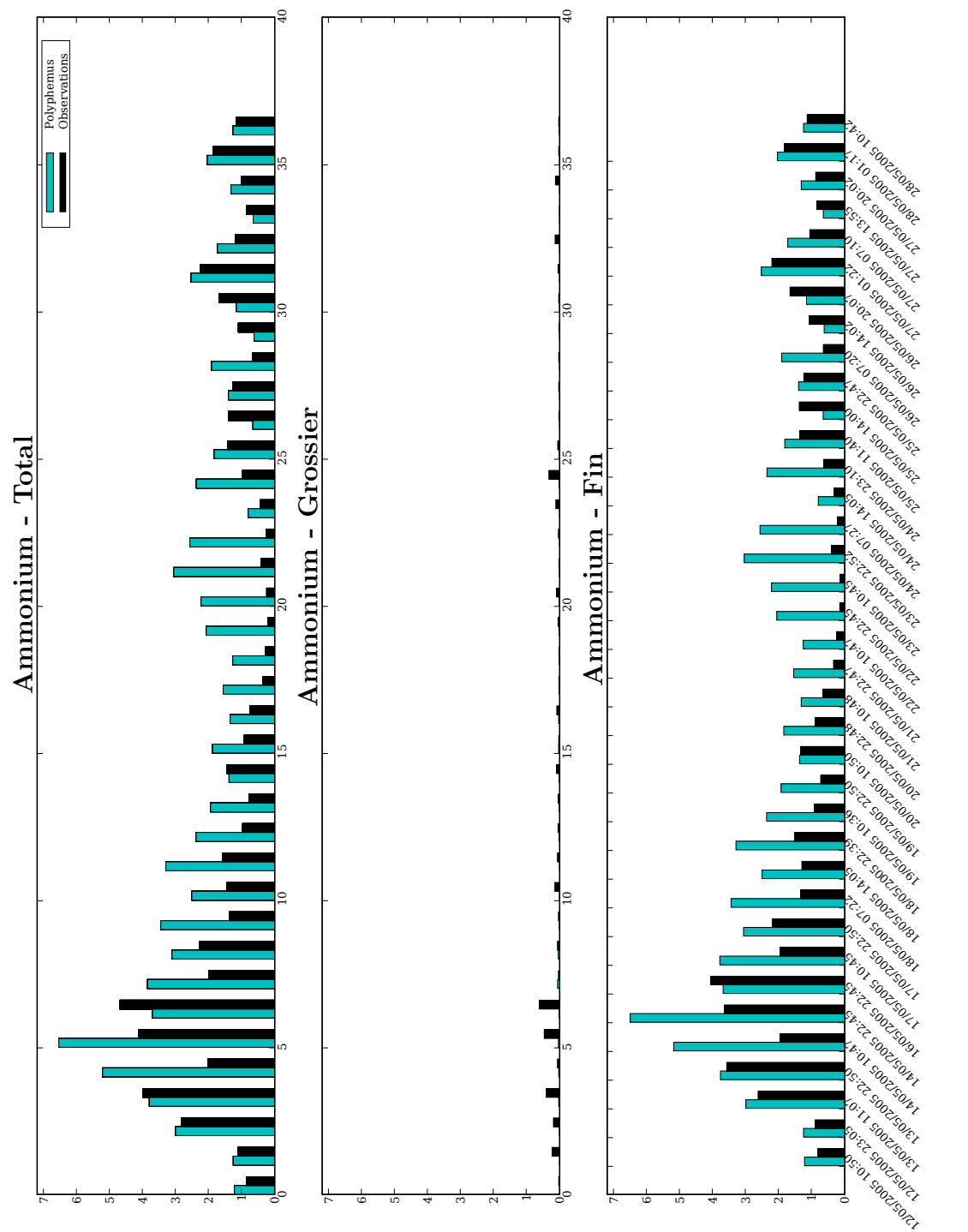


FIG. 2.17 – Comparaisons entre les observations horaires d'ammonium de l'expérience LISAIR avec les sorties de POLYPHEMUS.

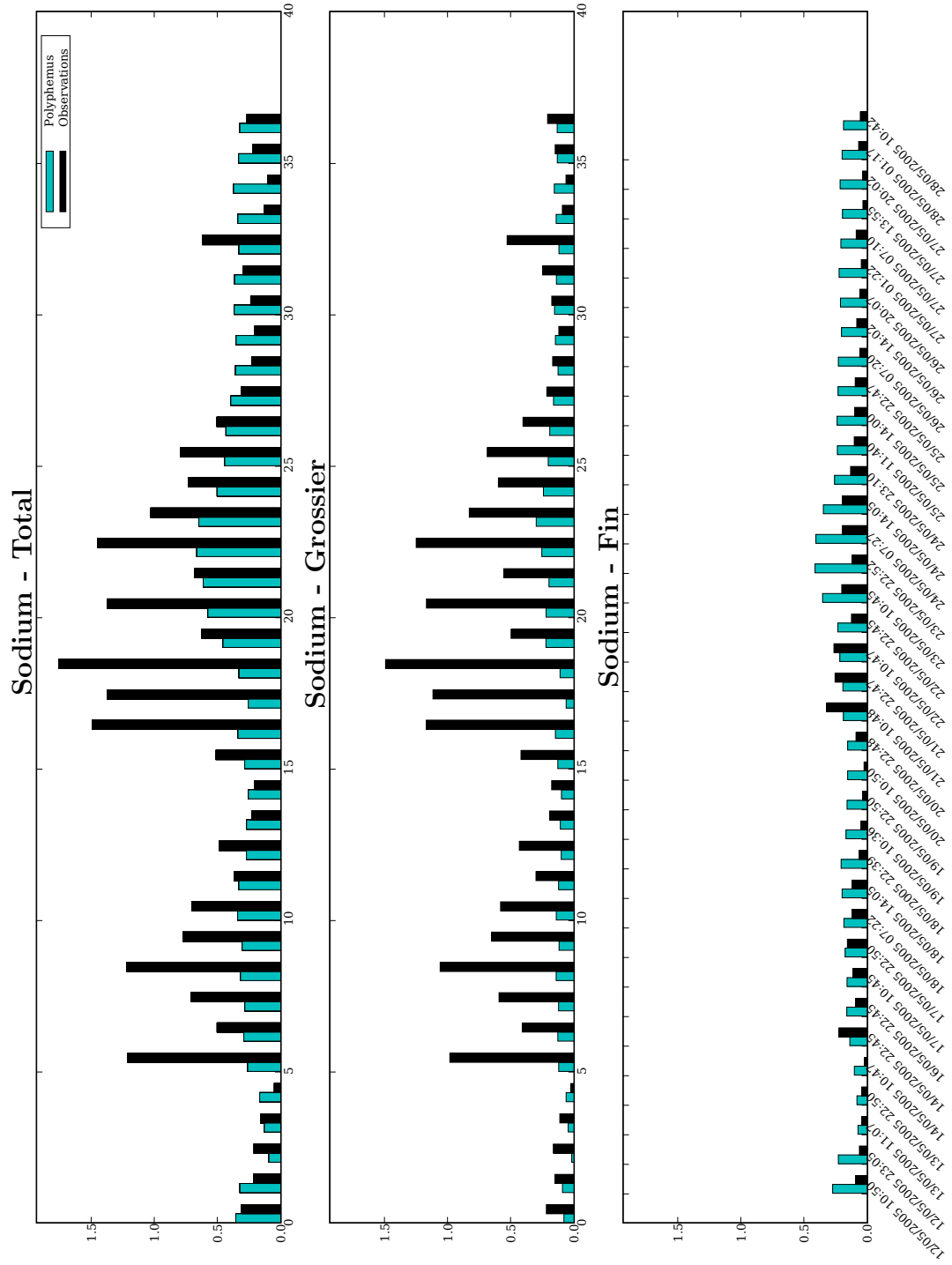


FIG. 2.18 – Comparaisons entre les observations sodium de l'expérience LISAIR avec les sorties de POLYPHEMUS.

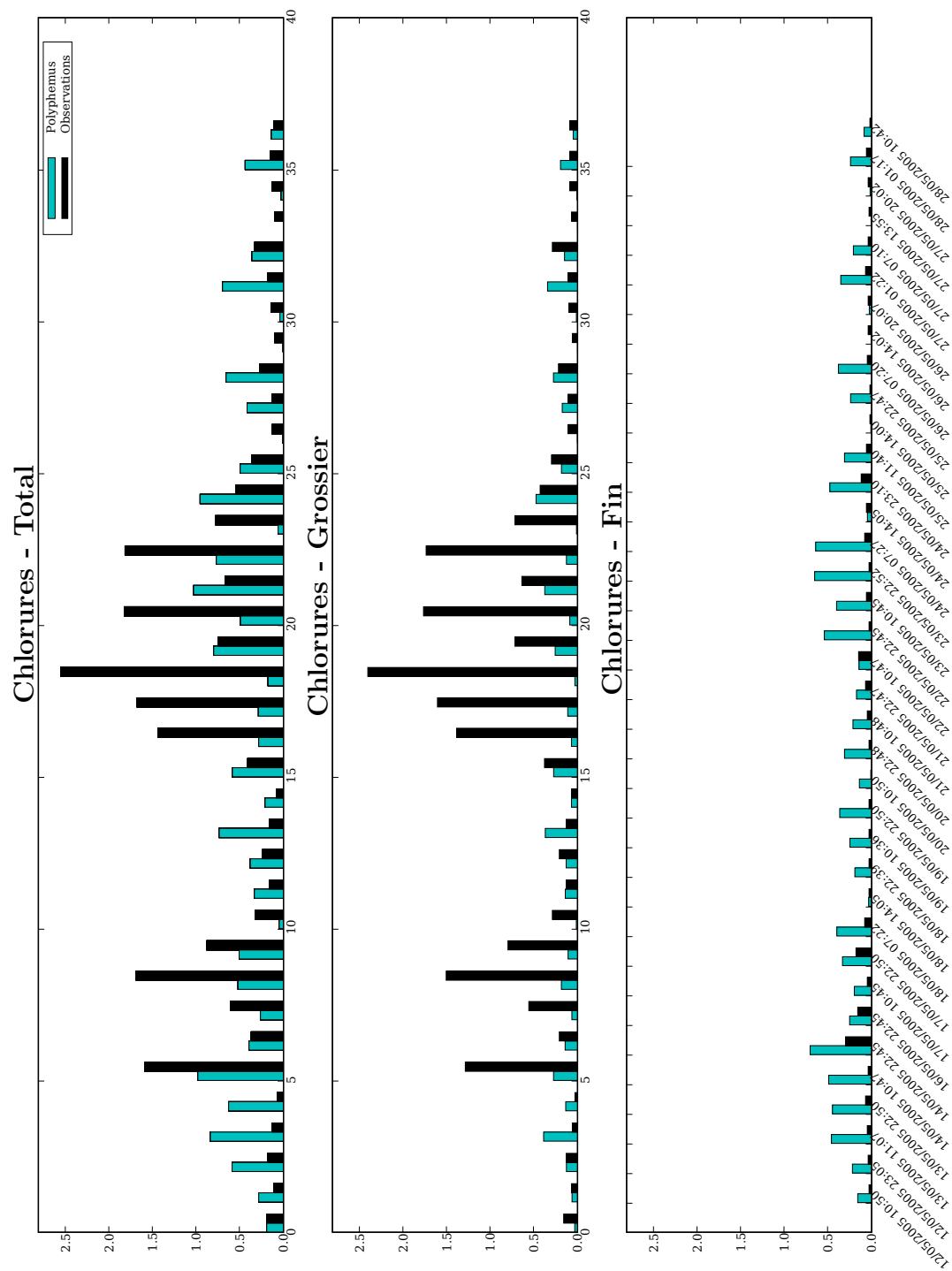


FIG. 2.19 – Comparaisons entre les observations de chlorure de l'expérience LISAIR avec les sorties de POLYPHEMUS.

2.3.4 Conclusion

La comparaison des sorties du modèle et des observations ont montré que la simulation reproduisait assez bien l'évolution des espèces primaires sur la campagne LISAIR. Cependant, un travail sur la spéciation des émissions (qui sont généralement fournies en PM_{10} et $\text{PM}_{2.5}$) est nécessaire. On voit aussi que le signal des PM_{10} est erratique, et les variations sont assez mal reproduites, même si la moyenne est bonne. L'apport, en terme d'évaluation des performances du modèle, de données plus précises telles que celles fournies par la campagne LISAIR (données chimiques et granulométriques) est indéniable. Ceci a permis de pointer l'importance de certaines faiblesses connues du modèle :

- absence de la paramétrisation de la resuspension des poussières ;
- absence de la paramétrisation de la formation du nitrate sur le calcium dans le mode grossier ;
- description incomplète des espèces organiques.

On voit aussi que certains épisodes mal simulés peuvent être expliqués par l'incertitude sur certains paramètres du modèle (par exemple le diamètre d'activation des particules pour la chimie en phase aqueuse). Une analyse de sensibilité exhaustive telle que celle présentée au chapitre 4 peut, en complément, aider à trouver quels paramètres sont importants et dans quelles conditions ils influencent les résultats de certaines espèces ou certaines classes de taille. Ceci permet alors de « régler » les configurations du modèle, tout en évitant un « *overtuning* » éventuel, puisque les paramètres les plus importants du modèle sont contrôlés.

Les émissions de COV vont aussi jouer un rôle très important et l'amélioration du module de thermodynamique organique est donc indispensable.

On renvoie au chapitre 3 pour l'utilisation des données lidar fournies par la campagne LISAIR.

Chapitre 3

Comparaison à des données optiques et radiatives

L'objectif de ce chapitre est d'estimer la structure verticale des aérosols simulée par le modèle. Pour cela, on utilise en premier lieu les mesures d'épaisseur optique et d'albédo de simple diffusion déduit du réseau AERONET (<http://aeronet.gsfc.nasa.gov/>). Ce réseau étendu permet, dans une première étape, des comparaisons modèle-mesures sur l'année 2001 à l'échelle continentale avec 19 stations au sol sur l'Europe. Les paramètres optiques n'étant pas calculés directement par le modèle, un post-traitement a été établi afin de les calculer à partir des concentrations de sortie du modèle des espèces aérosols. Le calcul des paramètres optiques nécessitent des hypothèses, notamment sur le mélange des espèces, qui seront aussi discutées dans ce chapitre.

Une deuxième étape consiste à comparer les sorties du modèle aux mesures d'un lidar, ayant une haute résolution sur la verticale. On comparera les profils verticaux du coefficient d'extinction obtenu par le lidar de l'expérience LISAIR au profil obtenu par une simulation à l'échelle régionale sur l'Île de France. Ces comparaisons seront faites sur la journée du 18 mai 2005, au point de mesure de l'expérience LISAIR, à la mairie de Paris.

Sommaire

3.1	Simulation of aerosol optical properties over Europe with a 3D size-resolved aerosol model : comparisons with AERONET data	127
3.1.1	Introduction	127
3.1.2	Computation of aerosol optical properties	128
3.1.2.1	General equations	128
3.1.2.2	Computation of the dry ACRI	130
3.1.2.3	RH effect	133

3.1.2.4	AOT and SSA	134
3.1.3	Instrumental set up : AERONET data	135
3.1.4	General configuration	136
3.1.5	Results and discussion	137
3.1.5.1	Aerosol Optical Thickness	137
3.1.5.2	Single Scattering Albedo	140
3.1.6	Discussion and sensitivity study of aerosol optical properties	143
3.1.7	Conclusion and perspectives	146
3.2	Le LIDAR et l'expérience LISAIR	147
3.2.1	Description du lidar	147
3.2.2	Description de la simulation	148
3.2.3	Résultats	148
3.3	Conclusion	148

Le chapitre est essentiellement constitué de l'article soumis :

Tombette, M., Chazette, P., et Sportisse, B. (2008). Simulation of aerosol optical properties over Europe with a 3D size-resolved aerosol model : comparisons with AERONET data. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 8 :1321–1365.

3.1 Simulation of aerosol optical properties over Europe with a 3D size-resolved aerosol model : comparisons with AERONET data

3.1.1 Introduction

Global warming by greenhouse gases is now well understood and can be assessed. The understanding of the impact of aerosols is a much more challenging issue. Aerosol physical processes and their direct or indirect effects on the atmosphere are still an open research field and then roughly described in the models. The third and fourth reports of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC, Houghton et al. [2001] and Forster et al. [2007]) declare that for all these factors, there is no precise estimate of the radiative forcing by anthropogenic aerosols. Current estimates give a cooling of the earth's surface, a warming of the atmosphere, and a negative budget at the top of atmosphere which is estimated to compensate part of the warming due to greenhouse gases. As aerosol direct effects on radiative budget are due to the particles in the whole vertical column, it has been pointed out that the aerosol global models should validate and improve their vertical distribution. To access to this vertical information, comparisons between observed and simulated Aerosol Optical Depth or Thickness (AOD / AOT) have been published for global models compared to satellite measurements or/and ground-based stations measurements (e.g. Chung et al. [2005]; Chin et al. [2002]; Penner et al. [2002]; Kinne et al. [2006]; Yu et al. [2006]; Ginoux et al. [2006]). These models generally use fixed size distributions depending on the aerosol type (sea-salt, sulfate, etc.) in order to compute or tabulate the extinction coefficients.

As the residence time of tropospheric aerosols ranges from 5 to 10 days (Seinfeld et Pandis [1998], and even 1 day in the atmospheric boundary layer) and as the processes governing aerosol physics are complex, it is also interesting to investigate the aerosol vertical distribution at a smaller scale. Regional effects are significant for example on the heating rate of the atmosphere (see INDOEX campaign Ramanathan et al. [2001]). Also, as the key question about climate change deals with the effect due to anthropogenic activities, a special attention has to be paid to sulfate and black carbon that have a cooling impact. For that interest, representation of urban areas is required, and the regional scale is more appropriate. Comparisons between satellite measured AOT and simulated AOT from Chemistry-Transport Models have also been made (e.g. Robles González et al. [2003]; Jeuken et al. [2001]; Hodzic et al. [2004, 2006b]). Satellite measurements have the advantage that they provide horizontal information. As the AERONET network accounts for 100 stations, with a large part in Europe, it is now possible to use it in the same way as the ground-based networks for PM₁₀ have been used for validation. Moreover, AERONET AOT is used to validate AOT retrieved from satellite measurements (MODIS Kaufman et al. [1997], POLDER Deuzé et al. [2001], MeteoSat Brindley et Ignatov [2006]).

Studying the radiative transfer to atmospheric aerosols is also important because of the effect on photochemistry by the modification of the actinic flux in presence

of particles (Dickerson et al. [1997]). Moreover, the absorbing or scattering particles change their own properties such as their inner temperature. At microscale, change in the temperature of the particle modifies the water condensation (semi-direct effect, Lohmann et Feichter [2005]). This phenomenon also impacts the clouds formation, so taking into account the feedback of aerosols on meteorology is also needed.

In this paper, we use a 3D CTM (Polair3D, Boutahar et al. [2004]) coupled with a size-resolved aerosol model (SIREAM, Debry et al. [2007]) in the framework of the POLYPHEMUS system (Mallet et al. [2007b]). The system has been evaluated for aerosol outputs (PM₁₀, PM_{2.5} and chemical composition) and gas-phase species at the ground level for year 2001 over Europe (Sartelet et al. [2007c]) and over Greater Paris (Tombette et Sportisse [2007]). Two optical parameters (AOT and single scattering albedo, SSA) are computed from the simulation outputs and compared to AERONET data (this is a long-term comparison with several stations).

The objective of this paper is twofold. First, we want to perform a model-to-data comparison for a CTM on the basis of radiative data for a large ground-data basis. Second, a sensitivity study estimates the robustness of the simulated aerosol optical properties.

This paper is organized as follows. Different methods for the computation of the AOT are described in Sect. 3.1.2. They are based on parameterizations that depend on relative humidity (Hänel, Gerber) and that take advantage of the complexity of the model (size distribution and thermodynamics). The relative humidity has a great impact on chemistry and optical parameters of aerosols (Boucher et Anderson [1995]; Randriamiarisoa et al. [2006]), which can be poorly described by parameterizations, as the Hänel one that does not take into account the hysteresis effect. Also, the different hypothesis made for the mixing state of the particles are considered. In Sect. 3.1.3, we describe the observational network AERONET used for AOT measurements. In Sect. 3.1.4, the model configurations for the simulation over Europe are described. Then simulated AOT and SSA in a reference configuration are compared to AERONET data in Sect. 3.1.5. A key question is to estimate the uncertainties of the simulated optical parameters. This is discussed in Sect. 3.1.6 with the advantages of using such a complex model.

3.1.2 Computation of aerosol optical properties

As the model used to compute aerosols is a size-resolved model, outputs in one grid cell are the concentration of each aerosol species in each size section. Figure 3.1 shows the flow chart of the method used to compute the AOT with model outputs and optical data. Each computing step is described hereafter.

3.1.2.1 General equations

The Aerosol Optical Thickness (AOT) at a wavelength λ is defined as the integral of the extinction coefficient b_{ext} due to particles through the atmosphere :

$$AOT(\lambda) = \int_{z_g}^{z_{TOA}} b_{ext}(\lambda, z) dz \quad (3.1)$$

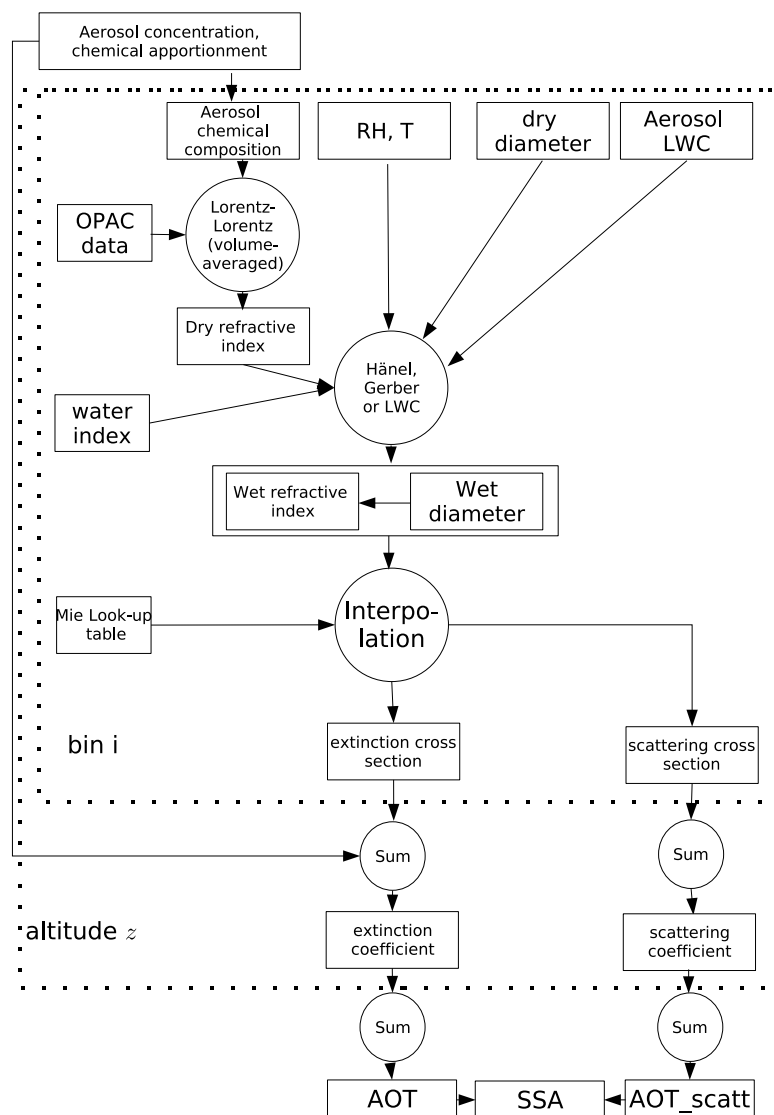


FIG. 3.1 – Flow chart for the computation of the AOT.

where z_{TOA} is the altitude at the Top Of Atmosphere and z_g the altitude at ground level.

The extinction coefficient is a function of the particle size, of the Aerosol Complex Refractive Index (referred as CRI or ACRI in the following paper) m and of the wavelength λ . For a polydisperse distribution of aerosols with the same ACRI m , the Mie theory gives the extinction coefficient by the following formula :

$$b_{ext} = \int_0^{D_{wet}^{max}} \frac{\pi D_{wet}^2}{4} Q_{ext}(m, \alpha) n(D_{wet}) dD_{wet} \quad (3.2)$$

where D_{wet} is the wet particle diameter, D_{wet}^{max} the maximum wet diameter of the distribution, $\alpha_{wet} = \frac{\pi D_{wet}}{\lambda}$ the size parameter, $n(D_{wet})$ the number size distribution function and $Q_{ext}(m, \alpha)$ the extinction efficiency. The absorption coefficient is computed with the same formula from the absorption efficiency $Q_{abs}(m, \alpha)$.

The aerosol model is based on an assumption of internal mixing (aerosols in the same size bin are supposed to have the same chemical composition). The model outputs at one point of the domain are therefore the aerosol composition for each bin and for each vertical level. The AOT computation will be based on the same hypothesis : we consider that in each vertical layer, the aerosol population is divided into N_{bin} groups where the discretization of the spectrum diameter is constant (geometric average of the bin bounds). Then, in one bin in one vertical layer, the aerosols have the same optical properties (Q_{ext} only depends on the bin i and the vertical layer k).

Let N_{bin} be the number of bins labeled by i and N_z be the number of vertical levels labeled by k . The discretization of Equations (3.1-3.2) leads to :

$$AOT(\lambda) = \sum_{k=1}^{N_z} b_{ext}(\lambda, k) \times (z_{k+1} - z_k) \quad (3.3)$$

$$b_{ext}(\lambda, z_k) = \sum_{i=1}^{N_{bin}} \frac{\pi D_{wet,i,k}^2}{4} Q_{ext,i,k} N_{i,k} \quad (3.4)$$

where $(z_k)_{k=1, N_z+1}$ are the altitudes at the interface between the model layers and $N_{i,k}$ is the number of particle in the size bin i in the vertical layer k . $D_{wet,i,k}$ and $Q_{ext,i,k}$ stand for the wet diameter and the extinction efficiency of bin i in the layer k , respectively.

3.1.2.2 Computation of the dry ACRI

The computation of the ACRI of a particle composed by several species should be made under an hypothesis on the mixing state of the particle. We propose here two mixing states : the well-mixed case and the core hypothesis.

Well-mixed hypothesis Let N_s be the number of chemical species inside the aerosol. Under the hypothesis that the chemical species are well-mixed inside the particle, the ACRI of the particle can be computed with two formulas from the ACRI of pure

species $(m_s)_{s=1,N_s}$. One comes from the chemistry field, the other one from the electromagnetic field. The aerosol model SIREAM is used with the hypothesis of a constant aerosol density. The density is fixed at $\rho_{aerosol} = 1.4 \text{ g cm}^{-3}$, which is a weighted average for different species such as water (1.0 g cm^{-3}), ammonium sulfate (1.78 g cm^{-3}), water soluble and insoluble organic compounds (1.3 g cm^{-3}), insoluble inorganic species (2.4 g cm^{-3}). Moreover, measurements over Atlanta from McMurry et al. [2002] give a range of $1.54\text{-}1.77 \text{ g cm}^{-3}$ at 3-6% RH. If $(c_s)_{s=1,N_s}$ are the concentrations of pure species, we have the following formulas for the ACRI of the mixture.

1. “Chemical” formula :

The ACRI of the mixture m_{mix} is given by :

$$m_{mix} = \frac{\sum_{s=1}^{N_s} m_s \times c_s}{\sum_{s=1}^{N_s} c_s} \quad (3.5)$$

We assume the same constant value for the density in our AOT model than in the aerosol model, so that Eq. (3.5) is similar to a volume-averaged ACRI (Seinfeld et Pandis [1998]).

2. “Electromagnetic” Lorentz-Lorenz formula :

In the Lorentz-Lorenz theory (Lorentz [1880]; Lorenz [1880]), the ACRI of a mixture is given by :

$$\frac{m_{mix}^2 - 1}{m_{mix}^2 + 2} = \sum_{s=1}^{N_s} \frac{m_s^2 - 1}{m_s^2 + 2} \Phi_s \quad (3.6)$$

where Φ_s is the volume fraction of species s in the total mixture such as $\sum_{s=1}^{N_s} \Phi_s = 1$.

The value of the discrepancy for the ACRI between both formulas could be up to 10^{-5} for the real part and 10^{-3} for the imaginary part, when computed on a set of real cases from our model. This could certainly have a large influence on absorption through the imaginary part.

The CRI for organic and inorganic species are taken from the OPAC software package (Optical Properties of Aerosols and Clouds, Hess et al. [1998]) and interpolated at the desired wavelength. The CRI of water is interpolated from Seinfeld et Pandis [1998] (p. 1117). Table 3.1 gives the correspondence between model and OPAC species. The species with the largest imaginary part of the CRI are the major absorbing components of the aerosol. It is then noticeable that the major absorbing species are black carbon, dust nitrate, ammonium and organic species. On the contrary, sulfate and sea salt are poorly absorbing components.

Core hypothesis The hypothesis of a well mixed particle is rarely met in real atmospheric conditions, especially for black carbon. Black carbon cannot be well mixed in the particle because of its geometry and solid state (Katrinnak et al. [1993]). So black carbon can be treated as a well-mixed component, as a non-mixed component (core) or as an external component (external mixing). As Jacobson [2000] illustrated, this can influence the absorption cross section for small wavelengths (under $1 \mu\text{m}$) and large

Model Species	OPAC species	Re	Im
Nitrate	water soluble	1.53	$- 6 \times 10^{-3}$
Ammonium	water soluble	1.53	$- 6 \times 10^{-3}$
Sulfate	sulfate	1.43	$- 10^{-8}$
Sodium	sea salt	1.43	$- 10^{-8}$
Chlorate	sea salt	1.43	$- 10^{-8}$
Black Carbon	soot	1.75	$- 4.4 \times 10^{-1}$
Mineral Dust	mineral	1.53	$- 5.5 \times 10^{-3}$
Primary Organics	insoluble	1.53	$- 8.0 \times 10^{-3}$
Secondary Organics	insoluble	1.53	$- 8.0 \times 10^{-3}$

TAB. 3.1 – Correspondence between POLYPHEMUS aerosol species and OPAC species. The real (Re) and imaginary parts (Im) of the CRI at $\lambda = 550$ nm for each species are also given.

diameters (over $1 \mu\text{m}$). Lesins et al. [2002] shows that the mixing scenario significantly influences the imaginary part of the ACRI and then the radiative direct forcing estimate (Chung et Seinfeld [2002]). The semi-direct radiative forcing will also be impacted by changes in absorption. We can wonder in this study if these mixing rules influence the computation of optical parameters such as AOT, extinction and absorption and then our results.

In the case of a non-mixed component (core in a solution), we will use the Maxwell-Garnett approximation (Maxwell-Garnett [1904]), which is one of the most widely used methods for calculating the bulk dielectric properties of inhomogeneous materials. Maxwell-Garnett gives the following expression for the effective dielectric constant :

$$\varepsilon_{MG} = \varepsilon_2 \left[\frac{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 + 2f_1(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 - f_1(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} \right]. \quad (3.7)$$

where ε_i are the complex effective dielectric constants (square of the ACRI). The subscripts 1 and 2 stand for the inclusion (i.e. core, black carbon in the present study) and solution matrix (i.e. the envelope, all the other components well mixed in this study) respectively and f_1 is the volume fraction of the inclusions. The limit of validity for the theory is that

1. the size of the inclusions is small compared to the wavelength;
2. inclusions should be far one from another (because we neglect the multiple scattering of order greater than 2);
3. the volume fraction of the inclusion should be small.

The second point is not a matter for our case, where only one inclusion is considered. For the third point, Koh [1992] shows that the theory is still a good approximation for volume fractions up to 0.2, which means that aerosols should have a volume fraction of black carbon less than 0.2, which is true for most of the cases over Europe in an internal mixing approximation (Putaud et al. [2004]). The first hypothesis is also met for most of the cases, black carbon existing in the coarse mode in very small quantities as compared to dust for example.

3.1.2.3 RH effect

Computation of the wet diameter The computation of the wet diameter is a difficult task (the bins correspond to the dry diameter). Three ways for computing the wet diameter are implemented :

1. Hänel

The Hänel formula (Hänel [1976]) is a relation between the wet and dry diameters through the relative humidity RH :

$$D_{wet} = D_{dry} * \exp [-\varepsilon * \ln(1 - RH)] \quad (3.8)$$

where ε ranges from 0.25 for organics to 0.285 for sulfate aerosol. We chose to take $\varepsilon = 0.25$ as advised in Chazette et Liousse [2000] and Randriamiarisoa et al. [2006] for urban aerosols.

2. Gerber

The Gerber's formula (Gerber [1985]) gives the wet radius r_{wet} (in cm) as a function of the dry radius r_{dry} (in cm), the relative humidity RH and the temperature T (in K) :

$$r_{wet} = \left[\frac{C_1(r_{dry})^{C_2}}{C_3(r_{dry})^{C_4} - \log(RH)} + (r_{dry})^3 \right]^{\frac{1}{3}}. \quad (3.9)$$

C_3 is temperature dependent : $C_3(T) = C_3 [1 + C_5(298 - T)]$. This formula has been written to fit the measurements in Gerber [1985], so it may be adapted to particular cases. We have chosen to take the coefficients $(C_i)_{i=1,5}$ such as they fit the dry radii obtained with a thermodynamic module (Sportisse et al. [2006], with ISORROPIA taken as reference) : $C_1 = 0.4989$, $C_2 = 3.0262$, $C_3 = 0.5372 \times 10^{-12}$, $C_4 = -1.3711$, $C_5 = 0.3942 \times 10^{-2}$.

3. Aerosol Liquid Water Content (ALWC)

It is also possible to take the aerosol liquid water content as an output of the simulation (computed with the thermodynamic model ISORROPIA Nenes et al. [1998a]). The ALWC are then dependent on the chemical composition (but only for inorganic species). The wet diameter is computed from this ALWC, still considering a constant aerosol density.

Figure 3.2 shows the differences between the wet diameter obtained with Hänel formula and with the ALWC method for bin 4 (dry diameter of $0.22 \mu\text{m}$) as a function of RH for 17000 different thermodynamical conditions. This bin is in the accumulation mode, which accounts for the largest part of the AOT (Randriamiarisoa et al. [2006]). Under a RH of 85%, we can consider that for most of the cases, the differences are small (in the range $[-0.05, 0.05] \mu\text{m}$) compared to the diameter (in average $0.35 \mu\text{m}$). At high RH, the differences could reach $\pm 0.25 \mu\text{m}$. This could be very sensitive and then the impact of such differences on AOT will be evaluated in the sensitivity study in section 3.1.6.

Wet ACRI From Eq. (3.5) and from the hypothesis of a constant aerosol density, we deduce the relation between the wet ACRI m_{wet} , the ACRI m_{dry} , the CRI of water

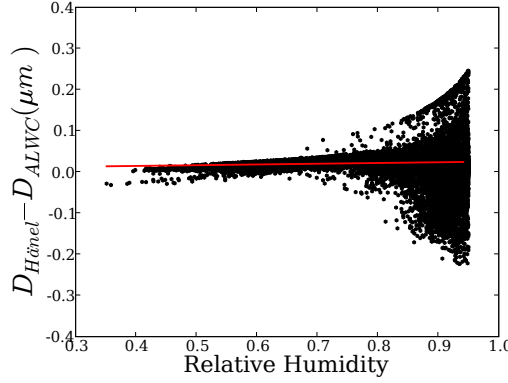


FIG. 3.2 – Differences between the wet diameters of the fourth section of the model (dry diameter $\sim 0.22 \mu\text{m}$) obtained with the Hänel formula and with the ALWC method for 17000 different thermodynamical conditions (black points). The line of the linear regression (slope=0.018 and y-axis intersection=0.008) is plotted in red.

m_{water} and the ratio between the wet and dry diameters (also called Hänel's relation) :

$$m_{wet} = m_{water} + (m_{dry} - m_{water}) \times \left(\frac{D_{dry}}{D_{wet}} \right)^3 \quad (3.10)$$

We will also consider a computation of AOT where black carbon is a core inside a mixture composed of the other species. The ACRI of the mixture will be computed with Eqs. (3.5) and (3.10) and then Eq. (3.7) is used to compute the ACRI with the black carbon core.

3.1.2.4 AOT and SSA

Extinction efficiency To compute the extinction efficiency Q_{ext} from the wet ACRI and the wet diameter of the aerosol in the bin i , we use a look-up table of a Mie code at the required wavelength. The Mie code used is the one from Wiscombe [1980]. The look-up table provides the real part of CRI in the range [1.11-1.99] (0.01 step), the imaginary part in [0.0-0.44] (0.0043 step) and the wet diameter in [0.01 μm -20 μm] (0.2 μm step).

Computation of the extinction coefficient We compute the number of particles in one bin from the composition of the particles and the aerosol density. Then the extinction coefficient b_{ext} of the layer k is the sum over the size bins :

$$b_{ext}(\lambda, k) = \sum_{i=0}^{N_{bins}} \frac{3 \times Q_{ext}(\lambda, i, k) \times M_{tot,i}(k) \times (D_{wet,i}(k))^2}{2 \times \rho_{aerosol} \times (D_{dry,i})^3}$$

where $M_{tot,i}(z)$ is the total dry mass for bin i .

AOT Finally, we compute the AOT in one given atmospheric column with Eq. (3.1).

SSA The single scattering albedo used in this study (for comparisons to AERONET data) is computed as the ratio between the aerosol optical thickness due to scattering (AOT_{scatt}) and the total optical thickness. AOT_{scatt} is computed in the same way as the AOT, from the scattering cross section also given by the Mie code.

3.1.3 Instrumental set up : AERONET data

AERONET (AErosol RObotic NETwork, Holben et al. [2001]) is a network constituted by more than 100 ground-based remote sensing stations providing aerosol optical, microphysical, and radiative measured data. These stations are located world-wide and the network imposes standardization of instruments, calibration, processing and distribution. This provides a basis for model-to-data comparisons at a large scale (here over Europe). It provides for each station, among other data, the AOT directly measured by sun photometers and the SSA retrieved from direct measurements at different wavelengths (1020 nm, 870 nm, 675 nm and 440 nm). The data are taken from the AERONET website : <http://aeronet.gsfc.nasa.gov/>. The “level 2.0” data used in this study are cloud-screened and quality-assured. The precision reaches 0.02 Holben et al. [2001]. For 2001, we found out 19 stations that respect the previous conditions in our domain. The location of the stations taken into account are plotted in Fig. 3.3. Here we choose to compare the optical data in the mid-visible spectrum with the measurements at 550 nm. SSA and AOT at 550 nm are obtained from the data at 675 nm and at 440 nm following the Angström law

$$AOT(550) = AOT(675) \times \left(\frac{550}{675} \right)^{-\alpha} \quad (3.11)$$

where α is the angström exponent given by

$$\alpha = \ln \left(\frac{AOT(440)}{AOT(675)} \right) / \ln \left(\frac{675}{440} \right) . \quad (3.12)$$

Hamonou et al. [1999] gives the relative error for computed data at 550 nm :

$$\frac{\Delta AOT(550)}{AOT(550)} = \left(1 + \left| \frac{\ln \left(\frac{550}{675} \right)}{\ln \left(\frac{675}{440} \right)} \right| \right) \frac{\Delta AOT(675)}{AOT(675)} + \left| \frac{\ln \left(\frac{550}{675} \right)}{\ln \left(\frac{675}{440} \right)} \right| \frac{\Delta AOT(440)}{AOT(440)} \quad (3.13)$$

Raw data are instantaneous data during daylight, so hourly data are instantaneous data averaged over one hour. As the absolute errors for measurements $\Delta AOT(440) = \Delta AOT(675) = 0.02$ is given for instantaneous data, the errors for hourly data at 550 nm are divided by the square root of the number of instantaneous data in one hour. As given in Dubovik et al. [2000], we set $\Delta SSA(440) = \Delta SSA(675) = 0.03$ if $AOT(440) > 0.3$, $\Delta SSA(440) = \Delta SSA(675) = 0.07$ otherwise.

Simulated data are taken on the same time basis as the measurements.

3.1.4 General configuration

Optical parameters over Europe are computed from outputs of the aerosol model SIREAM, hosted by the Chemistry-Transport Model Polair3D. SIREAM is a SIZE-Resolved Aerosol Model, described in details in Debry et al. [2007]. SIREAM includes 16 aerosol species : 3 primary species (mineral dust, black carbon and primary organic), 5 inorganic species (ammonium, sulfate, nitrate, chloride and sodium) and 8 organic species solved with the SORGAM model (Schell et al. [2001a]). In the usual configuration, SIREAM includes 5 bins logarithmically distributed over the size spectrum, that ranges from 0.01 μm to 10 μm . All these models are embedded in the POLYPHEMUS system, available at the web address <http://www.enpc.fr/cerea/polyphemus> and which is described in Mallet et al. [2007b].

The simulation at continental scale has the same features as the simulation used for the model validation for PM_{10} in Sartelet et al. [2007c]. The main points are quoted hereafter.

The domain covers the area from 10.75°W to 22.75°E in longitude and from 34.75°N to 57.75°N in latitude, with a step of 0.5°. Vertically, there are five levels : 0-50 m, 50-600 m, 600-1200 m, 1200-2000 m and 2000-3000 m. The top height of the model is considered as sufficient as a simple calculation gives that 90% of the aerosol mass is under 3 km of altitude. This calculation is made by considering that the continental aerosol is constituted by the sum of a remote concentration c_r and a continental concentration c_c , following an exponential decrease with altitude (see Seinfeld et Pandis [1998] p.445). The scale heights of those profiles are 1 km and 8 km respectively, and typical ground concentrations are taken as 1 $\mu\text{g m}^{-3}$ and 45 $\mu\text{g m}^{-3}$ respectively, Warneck [1988]).

The meteorological fields are interpolated from the operational model of the European Center for Medium-range Weather Forecast (http://www.ecmwf.int/products/data/operational_system/), with a resolution of 0.36° horizontally, 60 sigma-levels vertically and a timestep of 3 hours.

The boundary conditions for aerosol species are interpolated from outputs of the Goddard Chemistry Aerosol Radiation and Transport model (GOCART, Chin et al. [2000]) for the year 2001.

The anthropogenic emissions for gases and aerosols are generated from the EMEP expert inventory for 2001.

Chemical species are transported through advection and diffusion. The chemical mechanism used for chemistry is RACM (Regional Atmospheric Chemistry Mechanism, Stockwell et al. [1997]). Aerosol and gases are scavenged by dry deposition, rainout and washout. We take into account the coagulation and the condensation processes. The nucleation is not solved because the diameters of the nucleated particles (typically about 1 nm) is lower than the lower diameter bound of the model. Aqueous phase chemistry inside cloud droplets is also described (VSRM, Fahey et Pandis [2001b]; Strader et al. [1998]).

3.1.5 Results and discussion

We present hereafter comparisons between AERONET and simulated AOT for 2001. The option taken to compute the wet diameter of the particles is the third one (with the ALWC). The reason for this choice is that as the ALWC is solved by thermodynamics, it should be the most physical way to compute the wet diameter. Black carbon is treated as a core in the particle (non well-mixed), so we use the Maxwell-Garnett formula, with black carbon as the inclusion and the other species (including water) as the solution. The importance of these parameters will be assessed in the sensitivity analysis in Sect. 3.1.6.

3.1.5.1 Aerosol Optical Thickness

Figure 3.3 shows the simulated AOT at 550 nm over Europe, averaged over the year 2001. We see that the main region where the AOT is high is North Africa, due to dust from Sahara. The other regions of high AOT values are the Eastern Europe, the Po and the Ruhr valleys. This corresponds to climatological AOT given by global models (Chin et al. [2002]; Ginoux et al. [2006], or to the annual AOT given in Schaap et al. [2004b]. The map of the latest is similar to Fig. 3.3, but without these high AOT values over North Africa because this study did not take into account mineral dust.

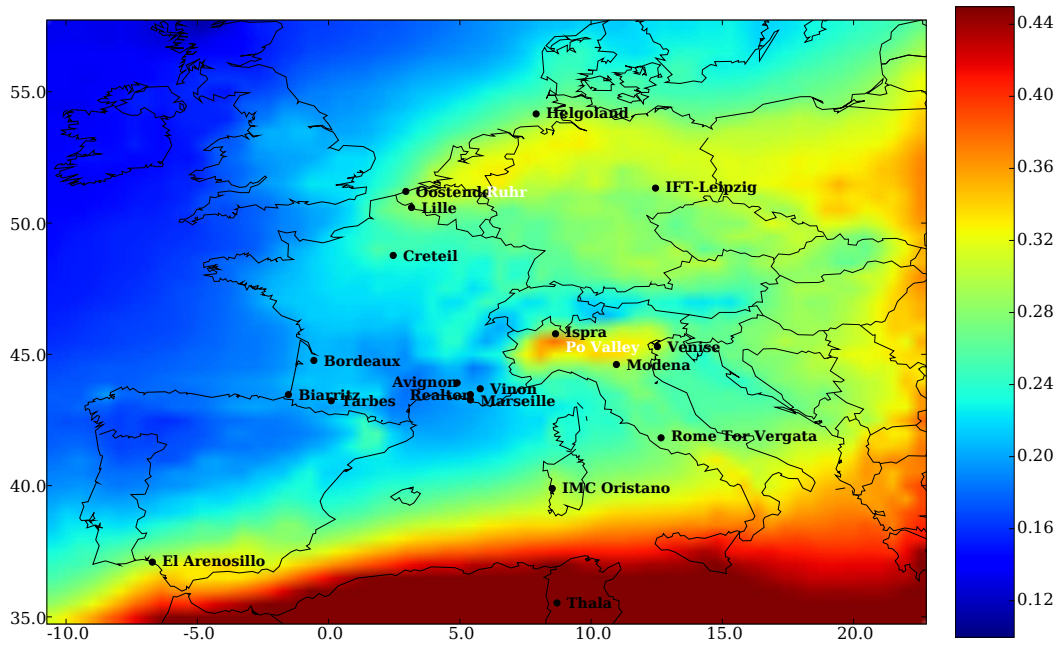


FIG. 3.3 – Average simulated AOT at 550 nm over year 2001. AERONET stations are drawn.

Definition of the statistics used hereafter are quoted in Table 3.2. Table 3.3 presents statistics for hourly data. These results indicate that there is a general good agreement between the simulation and observations. The mean differences between simulation and observation for daily mean AOT range from 0.01 for Lille to 0.17 for El Arenosillo, if we except the Thala station with a very high value of 0.48. The correlations range from 41.9% for Venice up to 84.9% for Biarritz. The RMSE are relatively low, in average in the vicinity of 0.2. It is noticeable that the model overestimates the AOT for most of the stations (MNBE > 0%), except for Biarritz station (MNBE=-34%). A reason for that overestimation could be the weak vertical discretization that leads to a kind of numerical diffusion.

Eq. 3.13 shows that the relative error of the measurements increases with decreasing AOT values. Then, the part of the model-to-observations errors that could be assigned to the uncertainties of measurements depends on the value value of the AOT. To account for those uncertainties, the spectrum of AOT values for observations, ranging from 0 to 1.4, is divided into 14 classes with an interval of 0.1. Figure 3.4 shows the MNGE between the model and the observations (blue bars), the averaged relative errors for measurements (black lines) and the number of available observations for each AOT class. For low AOT values (between 0 and 0.1), the error of the model could be entirely due to the error on measurements. For AOT between 0.1 and 0.7, a large part of the error could be attributed to the uncertainties on measurements, except for the class 0.2-0.3 that presents a higher MNGE. For the class 0.7-0.8, the error for the measurements is higher than the error of the model. For high AOT values, the measurements are reliable, so the model only generates the differences (more than 50% of MNGE for AOT between 0.9 and 1.1 and between 1.2 and 1.4). Processes that are not taken into account in the model (the resuspension for example), lack of emission sources, or errors in the transport of species are then the main sources of these discrepancies. These explanations are stressed by the fact that the MNBE are negatives for the high AOT values with a high MNGE, meaning that in these cases the model underestimates the observations. It should be noted that the MNBE is positive for the AOT class 1.1-1.2, with a smaller MNGE. However, the number of data in the higher AOT classes is too small to conclude for a permanent behavior of the model.

Figure 3.5 shows the comparison of histograms for measurements and simulation for three AERONET stations. Simulation shows good agreement for peaks, even if a shift to the right is observed (for each station), that corroborates the fact that simulation overestimates the AOT. Also, these three histograms show the presence of some high values in the simulated AOT that are not observed with the measurements. This indicate a bad computation of the concentrations and the aerosol chemical composition for specific points and times.

Figure 3.6 presents monthly time series and temporal deviation from the monthly average of AOT for observations (red crosses) and simulations (blue points) for the AERONET stations that present data for more than 5 months. These figures show a general good agreement with the monthly average for observations, often in the range of the observations temporal variability. The Thala station is particularly badly simulated, with too high values of AOT for the model. Thala is located in the southern part of the domain, near the boundaries, where Saharan episodes could be badly re-

Statistic indicator	Definition
Root mean square error (RMSE)	$\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (c_i - o_i)^2}$
Correlation	$\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})(o_i - \bar{o})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (o_i - \bar{o})^2}}$
Mean normalized bias error (MNBE)	$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{c_i - o_i}{o_i}$
Mean normalized gross error (MNGE)	$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{ c_i - o_i }{o_i}$

TAB. 3.2 – Definitions of the statistics used in the study. $(o_i)_i$ and $(c_i)_i$ are the observed and the modeled concentrations at time and location i , respectively. n is the number of data.

Station	# meas. (hour)	Meas. Mean	Sim. Mean	RMSE	Correl. (%)	MNBE (%)
Avignon	1875	0.15	0.18	0.17	56.9%	24%
Bordeaux	1136	0.16	0.19	0.17	69.7%	18%
Biarritz	75	0.13	0.08	0.08	84.9%	-34%
Creteil	69	0.16	0.14	0.09	70.6%	26%
El Arenosillo	822	0.15	0.32	0.33	56.1%	122%
Helgoland	178	0.18	0.17	0.09	74.5%	11%
IFT-Leipzig	594	0.23	0.24	0.22	45.0%	21%
IMC Oristano	1901	0.16	0.29	0.27	61.8%	82%
Ispra	1730	0.21	0.25	0.22	51.5%	45%
Lille	441	0.20	0.21	0.09	69.4%	12%
Marseille	420	0.18	0.20	0.13	73.8%	7%
Modena	83	0.21	0.17	0.13	55.9%	14%
Oostende	171	0.19	0.30	0.29	75.7%	64%
Realtor	381	0.18	0.23	0.15	73.1%	30%
Rome Tor Vergata	1924	0.17	0.25	0.21	57.3%	60%
Thala	1737	0.25	0.73	0.63	60.3%	219%
Tarbes	81	0.12	0.21	0.32	63.0%	69%
Venice	1131	0.24	0.30	0.24	41.9%	68%
Vinon	402	0.15	0.20	0.15	78.5%	36%

TAB. 3.3 – Number of observations, mean value for measurements and simulation, RMSE, correlations and NMBE for hourly values of AOT at 550 nm for simulation. Period : 2001-01-01 to 2001-12-31.

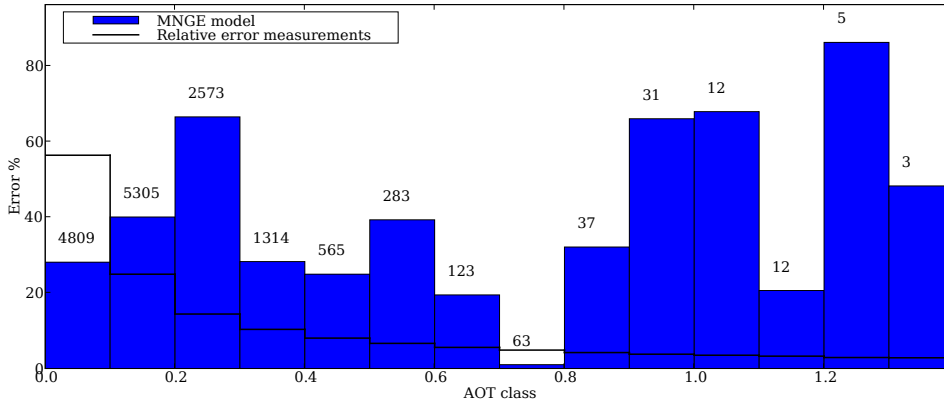


FIG. 3.4 – Model-to-observations MNGE (blue bars) compared to the averaged relative errors for measurements (black lines) for all the AERONET stations considered in this study for 14 observed AOT classes ranging from 0.0 to 1.4 (0.1 interval). The number of available observations in each class is mentioned.

produced because of the sparsity of the boundary conditions for dust (monthly means for GOCART).

These results are comparable to results obtained with other models. For global model, in Chin et al. [2002], AOT is overestimated at low aerosol levels, but simulated AOT agree within a factor of 2 and an overall correlation of 70% for monthly data and for all stations considered. AOT computed in Ginoux et al. [2006] with global CM2.1 model is overestimated in polluted regions of the northern Hemisphere by a factor of 2 when compared to AERONET data. For CTMs, Jeuken et al. [2001] find a mean difference between 0.17 and 0.19 and a spatial correlation of 68% with satellite data over Europe for the month of August 1997. Hodzic et al. [2006b] reports a correlation of 61% for daily AOT at Palaiseau station for summer 2003 and in Hodzic et al. [2004], the RMSE between simulated and observed daily AOT ranges between 0.11 and 0.20 for every scenario considered and for the same station Palaiseau. Comparisons between daily mean AOT at 865 nm simulations over Europe and data from several AERONET stations in Hodzic et al. [2007] gives a RMSE ranging from 0.02 to 0.04, and a NMBE of about 20%. However, these numbers are given for a small period of time (15 days in August 2003).

3.1.5.2 Single Scattering Albedo

The single scattering albedo (SSA), averaged over 2001, is shown in Figure 3.7. The SSA ranges from 0.88 to 0.96. The averaged value over the domain is approximately 0.93. Lower values are observed over cities, as observed usually in high polluted areas (0.81 for Bergin et al. [2001] over Beijing, 0.8-0.88 over Mexico City for Baumgardner et al. [2000]). In Paris, the simulated SSA for our study lies in the range 0.88-0.90, which is coherent with the values obtained for the ESQUIF experiment (Raut et Chazette

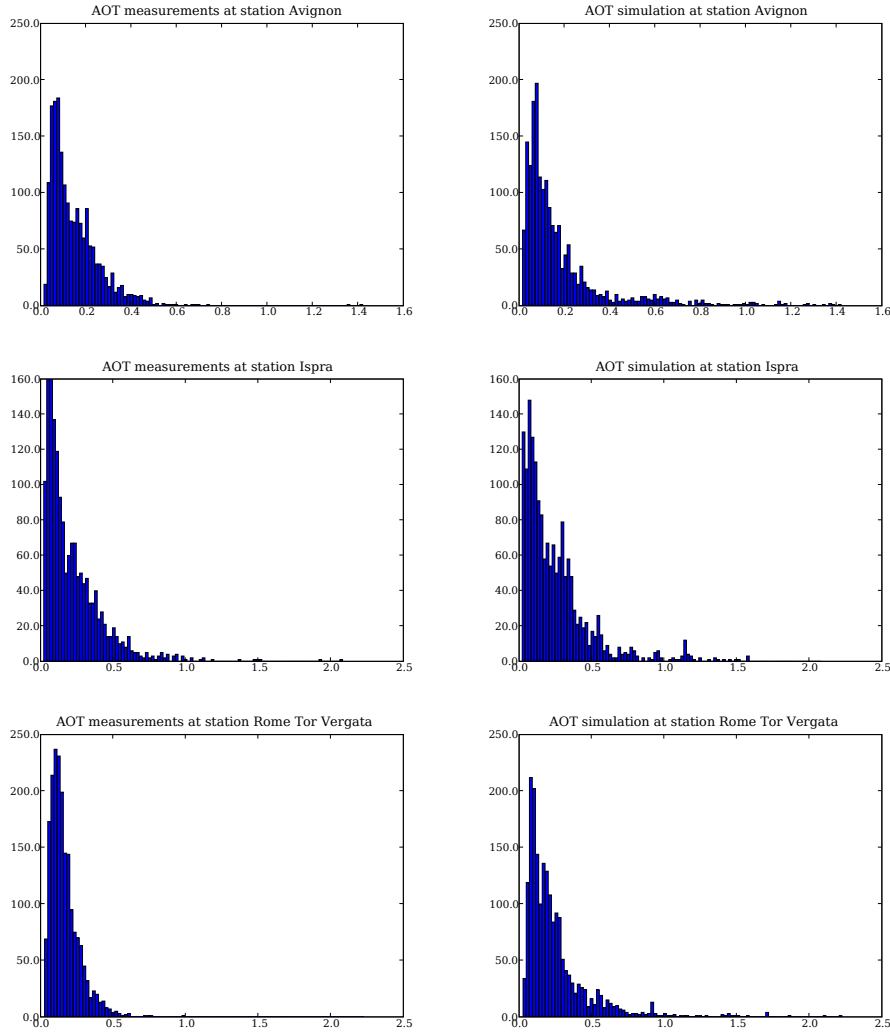


FIG. 3.5 – AOT histograms for 2001 for AERONET measurements (left) and simulation (right) for stations Avignon (up), Ispra (middle) and Rome Tor Vergata (down).

[2007b], Chazette et al. [2005b]). In the southeastern part of France, simulated SSA ranges here from 0.91 to 0.93, that is in the range 0.85 ± 0.5 found in Mallet et al. [2003]. These low values for SSA over cities indicate that aerosol are more absorbing, certainly due to the high concentrations of soot from transport emissions. As the heating rate of the atmosphere is proportional to $(1-SSA)$, this shows that industrial and urban regions are heated due to aerosols.

Table 3.4 shows the average of the SSA retrieved from AERONET measurements and the averaged simulated SSA at the same stations and the same time. The data for SSA are too few to make further statistics, but the simulated SSA lie in the range of observations. Figure 3.8 shows the time series of the simulated SSA (blue line) and the measurements (red points) with the error associated to the measurements computed as described in Section 3.1.3 (black lines) for year 2001 at Ispra station.

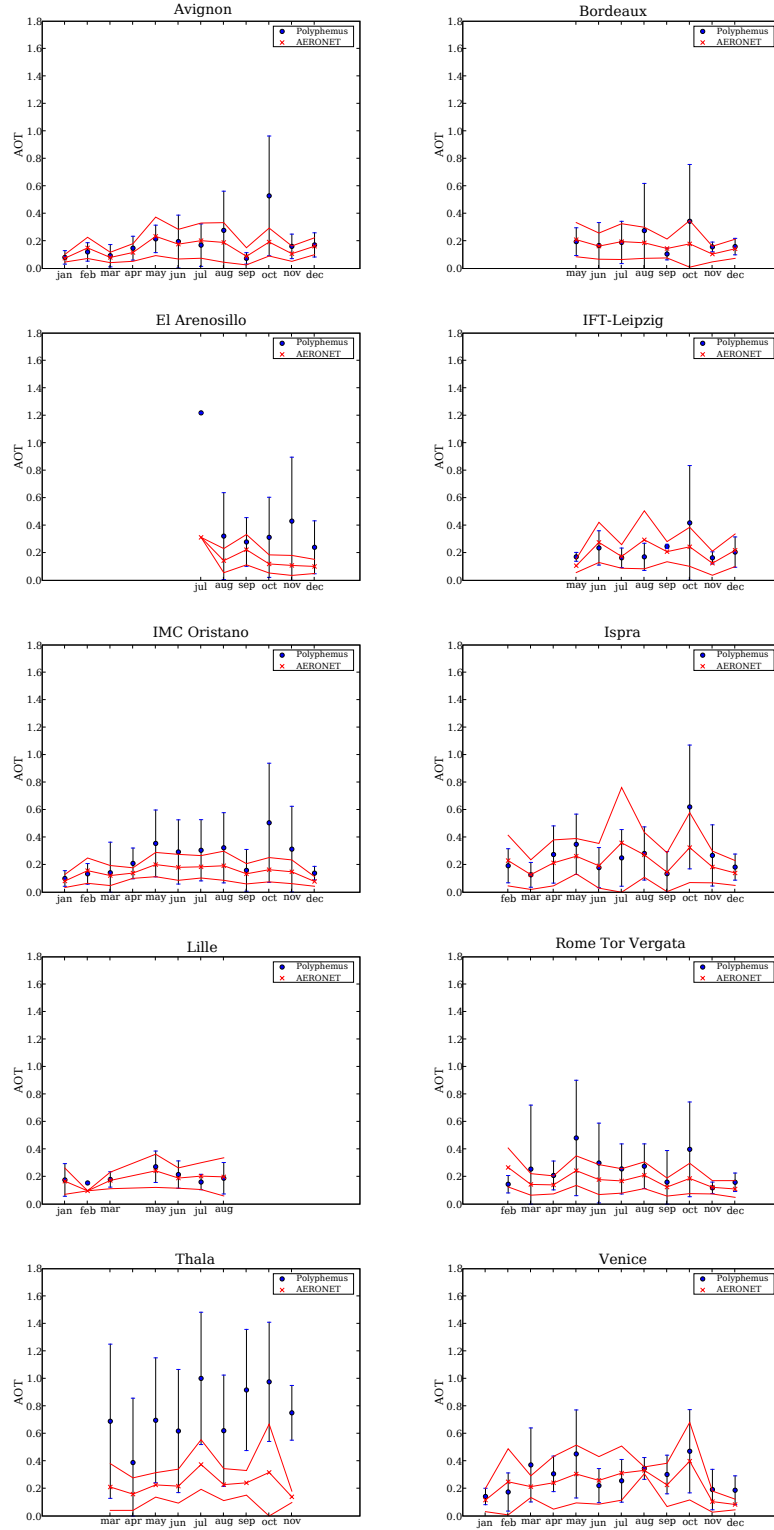


FIG. 3.6 – Comparison between monthly averaged AOT at 550 nm for AERONET data (red crosses), and simulated (blue points). Observations are comprised between two red curves, defining the range $\overline{obs} \pm \sigma(obs)$. The model variability is represented by error bars indicating $\overline{model} \pm \sigma(model)$. Here, σ is the temporal deviation for the observations and the model.

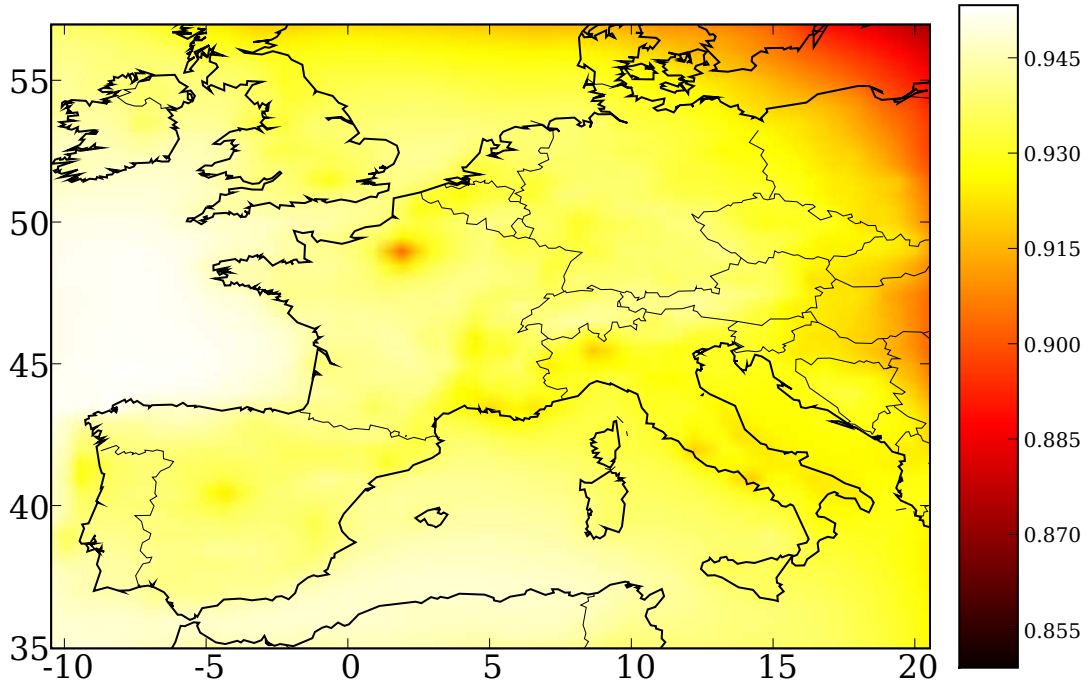


FIG. 3.7 – Average of the simulated SSA at 550 nm over year 2001.

Simulation shows SSA relatively close to the observations, except for a small period in May and a majority of measurements in November where the model seems to miss events for which absorbing elements dominate the chemical composition of the aerosol population. In spring at Ispra station, there could be more coarse particles due to dust events from Sahara and more well-mixed particles that are more absorbing (Kaskaoutis et al. [2007]), whereas the model considers here a core of soot for the calculation of optical properties.

3.1.6 Discussion and sensitivity study of aerosol optical properties

We present hereafter a preliminary investigation of the sensitivity with respect to the calculation of the AOT, the SSA and the extinction coefficients. We first define a reference run, *BC core, ref*, with the following configuration (same as in Sect. 3.1.5) :

- the black carbon is a core ;
- the other species are well-mixed with a CRI computed from Eq. (3.5) ;
- the wet diameter and water content of the aerosols are computed with output of the model (from ISORROPIA, ALWC).

Station	# meas. (day)	Meas. Mean	Sim. Mean
Avignon	16	0.93	0.94
Bordeaux	24	0.92	0.94
El Arenosillo	13	0.91	0.95
IMC Oristano	20	0.93	0.94
Ispra	74	0.92	0.94
Lille	18	0.92	0.94
Marseille	6	0.92	0.94
Oostende	9	0.89	0.95
Realtor	7	0.96	0.94
Thala	66	0.90	0.95
Venice	32	0.96	0.94

TAB. 3.4 – Number of observations, mean value for measurements and simulation, for hourly values of SSA at 550 nm. RMSE, correlations and NMBE are not computed because of the lack of data. Period : 2001-01-01 to 2001-12-31.

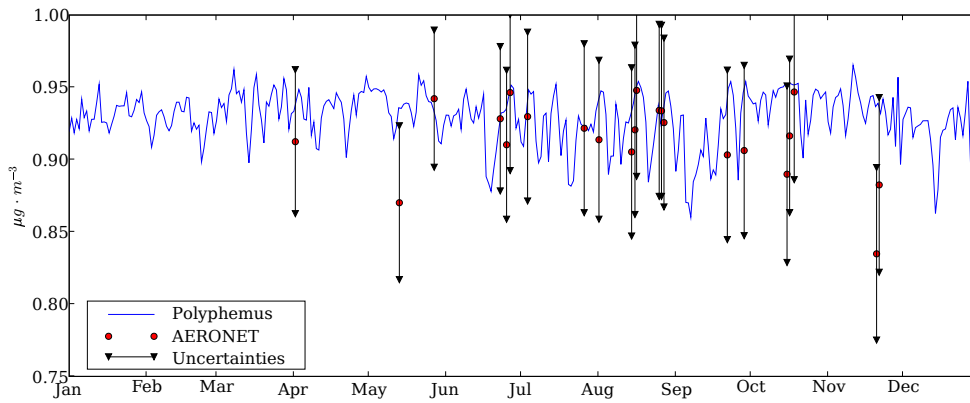


FIG. 3.8 – Comparison between hourly SSA at 550 nm for AERONET data (red points), and simulated (blue line) at Ispra station. The uncertainties in measurements are represented (black line delimited by triangles).

Then, we compare the optical parameters provided by this reference run with those simulated by alternative runs that differ with the reference run by one or two hypothesis :

1. the CRI of the well-mixed envelop is computed from the Lorentz-Lorenz equation (*BC core*, *L-L*) ;
2. the black carbon is well mixed with the other components (*ALWC*) ;
3. the black carbon is well mixed with the other components ; the wet diameter is computed with the Gerber formula (*Gerber*) ;
4. the black carbon is well mixed with the other components ; the liquid water content and the wet diameter are computed with the Hänel's formulas (*Hänel*).

Tables 3.5, 3.6 and 3.7 report, respectively, the statistics of the fields for the AOT, the extinction coefficient and the single-scattering albedo computed with these five different versions over the whole domain and for year 2001. These fields are compared to the reference one. The RMSE between the computed AOT are lower or in the same order than those obtained for the model-to-data comparison.

The differences for AOT are negligible (correlations greater than 98%), showing that this parameter is relatively stable to our hypothesis for the computation of the optical parameters. The extinction coefficients are also not really sensitive to the tested parameters. As this coefficient is given at each level of the model, this shows that the stability of the AOT is not mainly due to the vertical aggregation.

The results for the single scattering albedo, also an aggregated data in our case, are much more sensitive. Except the case where the CRI of the well-mixed mixture is computed with the Lorentz-Lorenz formula (high correlation of 99%), the correlations are under 85% for the other cases. Particularly, the *Hänel* case, that is the most different one from the reference one in terms of modeling (different mixing of black carbon, different computation of the aerosol water content and wet diameter) is correlated to the *BC-core* run with 75%. The RMSE of the 3 cases *ALWC*, *Gerber* and *Hänel*, different from the reference by the mixing hypothesis, have a RMSE larger than 0.02, that is a difference of 2% between scattering and absorbing part of the aerosol. So the uncertainties lie in the absorbing component of the aerosols, that is the imaginary part of their ACRI. AOT is less sensitive because the absorption represents only 10% of the extinction in average.

Improvements in aerosol models will certainly have a great contribution to the improvement of simulating optical parameters. As the mixing state of black carbon in the aerosol has a great impact on the calculation of absorbing properties, the advances in modeling the external mixing of aerosol in CTM could be of great importance. We can also guess that the way of computing the mixing state of the other species (insoluble like organics) can have an influence on the AOT, even if the effect is smaller than for black carbon. Also, the improvements in modeling the hydrophilic or hydrophobic properties of organics and their relation to inorganics should give more precise contents for the water uptake of the particles, that could have a great influence on the optical properties (see differences between *Hänel* and *ALWC*).

The uncertainties in computing the aerosol optical properties mainly lie in the determination of the chemical composition, and then the ACRI. The Chemistry Transport

Models contain a lot of parameterizations and numerical algorithms that result in uncertainties in the chemical composition and size distribution. It is therefore important to further investigate these uncertainties.

Version	Mean	Std. dev.	RMSE with ref.	Correl. with ref.(%)
BC core (ref.)	0.265	0.31		
BC core - L-L	0.265	0.31	3.75×10^{-5}	100%
ALWC	0.266	0.31	2×10^{-2}	99%
Gerber	0.267	0.30	0.05	98%
Hänel	0.294	0.32	0.05	98%

TAB. 3.5 – Sensitivity of the AOT computation. Statistical indicators computed with respect to the reference configuration.

Version	Mean	Std. deviation	RMSE with ref.	Correl. with ref.(%)
BC core	1.03×10^{-3}	1.036×10^{-3}		
BC core - L-L	1.03×10^{-3}	1.37×10^{-3}	2.14×10^{-8}	100%
ALWC	1.04×10^{-3}	1.67×10^{-3}	2.19×10^{-6}	99%
Gerber	1.04×10^{-3}	1.30×10^{-3}	3.5×10^{-5}	97%
Hänel	1.16×10^{-3}	1.46×10^{-3}	3.58×10^{-5}	97%

TAB. 3.6 – Sensitivity of the extinction coefficient computation. Statistical indicators computed with respect to the reference configuration.

Version	Mean	Std. dev.	RMSE with ref.	Correl. with ref.(%)
BC core (ref.)	0.93	0.36		
BC core - L-L	0.93	0.036	1.96×10^{-4}	99%
ALWC	0.95	0.025	0.0207	82%
Gerber	0.95	0.025	0.0205	84%
Hänel	0.96	0.022	0.0244	75%

TAB. 3.7 – Sensitivity of the single scattering albedo computation. Statistical indicators computed with respect to the reference configuration.

3.1.7 Conclusion and perspectives

We described different ways to compute the aerosol optical properties from outputs of a size-resolved model. Comparisons between simulated AOT from a complex 3D size-resolved aerosol model and AERONET data have shown good agreement, when taking into account the aerosol water content computed from the inorganics composition, and with the hypothesis that black carbon constitutes a core inside the particle.

The stations in industrial and urban regions are fairly simulated with our model. The stations influenced by dust are more badly reproduced due to the boundary conditions. The simulated single scattering albedo, even in the right range in comparison with the data, could badly reproduce the observations in some particular cases. This shows the difficulties in simulating the absorbing part of the aerosol optical properties.

The hypothesis of the mixing state of the black carbon component has a great influence on single scattering albedo, as well as the water content. A next step for the model is to improve the modeling of secondary organic component of particles and their hydrophilic or hydrophobic properties (Pun et Seigneur [2007]). This improvement will also be a key contribution for increasing the accuracy of simulated AOT.

Comparisons with other data will also be necessary. Satellite measurements provide a better spatial description and give an information that is similar to an average over one pixel (typically a grid cell) considered. They are therefore more representative of the background aerosols than a ground-based station. Also lidar measurements will give more information about the vertical representation of aerosols and will be explored in future works. To investigate lidars at a continental scale, the EARLINET network has been created (Bösenberg et al. [2001]). But the advantages of using such high resolution data from lidar could be fully exploited at a regional scale (the investigation of the LISAIR campaign, Raut et Chazette [2007a], will be carried out in a future work).

The use of a complex model has to be more deeply investigated, and a more precise sensitivity study with respect to fine physical processes has to be performed. The atmospheric optical properties also depend on the number of particles. The number distribution is nowadays not validated because of the lack of observation. Validation of the number distribution simulated by models has then to be investigated. This requires short-range simulations with appropriate models (perhaps Atmospheric Computational Fluid Dynamics codes).

3.2 Le LIDAR et l'expérience LISAIR

Après les comparaisons modèle-mesures d'épaisseur optique et d'albédo de simple diffusion de la section précédente, on s'intéresse aux données lidar de la campagne LISAIR présentée au chapitre 2.

3.2.1 Description du lidar

Les données du lidar ont une haute résolution verticale et ne sont situées qu'en un point donné (la mairie de Paris). On a extrait la journée du 18 mai 2005, car cette journée présente un cycle complet de la couche limite et est représentative de la pollution parisienne typique sur une journée. Le lidar utilisé est le LESAA (Lidar pour l'Étude et le Suivi des Aérosols Atmosphériques Chazette et al. [2005a], voir le chapitre 2). Il a été développé au CEA et mesure les propriétés optiques de l'atmosphère à l'angle du zénith et à la longueur d'onde de 532 nm. Sa résolution verticale est de 7.5 m et sa résolution temporelle de l'ordre de 0.05 s. Dans le cadre de l'expérience, les

profils ont été moyennés sur 50 s.

3.2.2 Description de la simulation

La haute résolution verticale et temporelle du lidar nous conduisent à utiliser une simulation à l'échelle régionale sur l'Île de France. Nous reprenons la simulation présentée dans le paragraphe 2.3.2 du chapitre précédent.

Les coefficients d'extinction ont été calculés de la façon décrite dans la section 3.1, avant de sommer sur la verticale pour calculer l'AOT. L'hypothèse du noyau de carbone a été utilisée, le diamètre humide des particules calculé à partir du contenu en eau liquide de l'aérosol calculé par le modèle (sortie de ISORROPIA).

3.2.3 Résultats

La figure 3.9 montre le profil vertical du coefficient d'extinction mesuré par le lidar (haut) et simulé par le modèle (bas) pour la journée du 18 mai 2005. On remarque que le développement de la couche limite atmosphérique (CLA) visible sur le coefficient d'extinction simulé est relativement cohérent avec le développement observé. En effet, la simulation montre une baisse de la hauteur de la couche nocturne entre minuit et 6 heures du matin, heure à laquelle elle atteint son minimum autour de 1000 m d'altitude. Le haut de la CLA croît ensuite jusqu'à 15 heures, pour atteindre une hauteur comprise entre 1500 et 2000 m, où elle reste relativement stable jusqu'en fin de soirée.

On remarque de plus que le modèle simule la couche résiduelle de particules (coefficient d'extinction élevé au-dessus de 0.02 km^{-1}) qui stagne entre le sol et 200-300 m d'altitude avant la montée de la couche limite au lever du soleil. Enfin, les faibles coefficients d'extinctions (entre 0.05 et 0.08 km^{-1}) observés après 18 heures entre 200 et 1200 m d'altitude sont reproduits par le modèle, ce qui montre que le modèle est un outil puissant pouvant être utilisé afin de comprendre la structure verticale des particules.

3.3 Conclusion

Dans ce chapitre, on a pu estimer sur deux cas précis (l'année 2001 au-dessus de l'Europe et le 18 mai 2005 sur Paris) et sur différents paramètres optiques la capacité du modèle à reproduire les profils verticaux des aérosols. Les comparaisons aux mesures d'AERONET ont montré que le modèle donnait une bonne estimation de l'épaisseur optique pour des régions situées loin des sources de poussières désertiques. Les valeurs de l'albédo de simple diffusion semble reproduites par le modèle, même si les données sont peu nombreuses. La simulation à l'échelle régionale a elle aussi montré une bonne cohérence avec le profil lidar sur Paris et sur une journée typique de la pollution parisienne, encourageant à utiliser les modèles pour des études plus poussées de compréhension de la structure verticale des aérosols.

Le cas à l'échelle européenne nous a montré qu'il existe encore beaucoup d'incertitudes liées aux hypothèses de mélange, et que ces incertitudes portent surtout sur

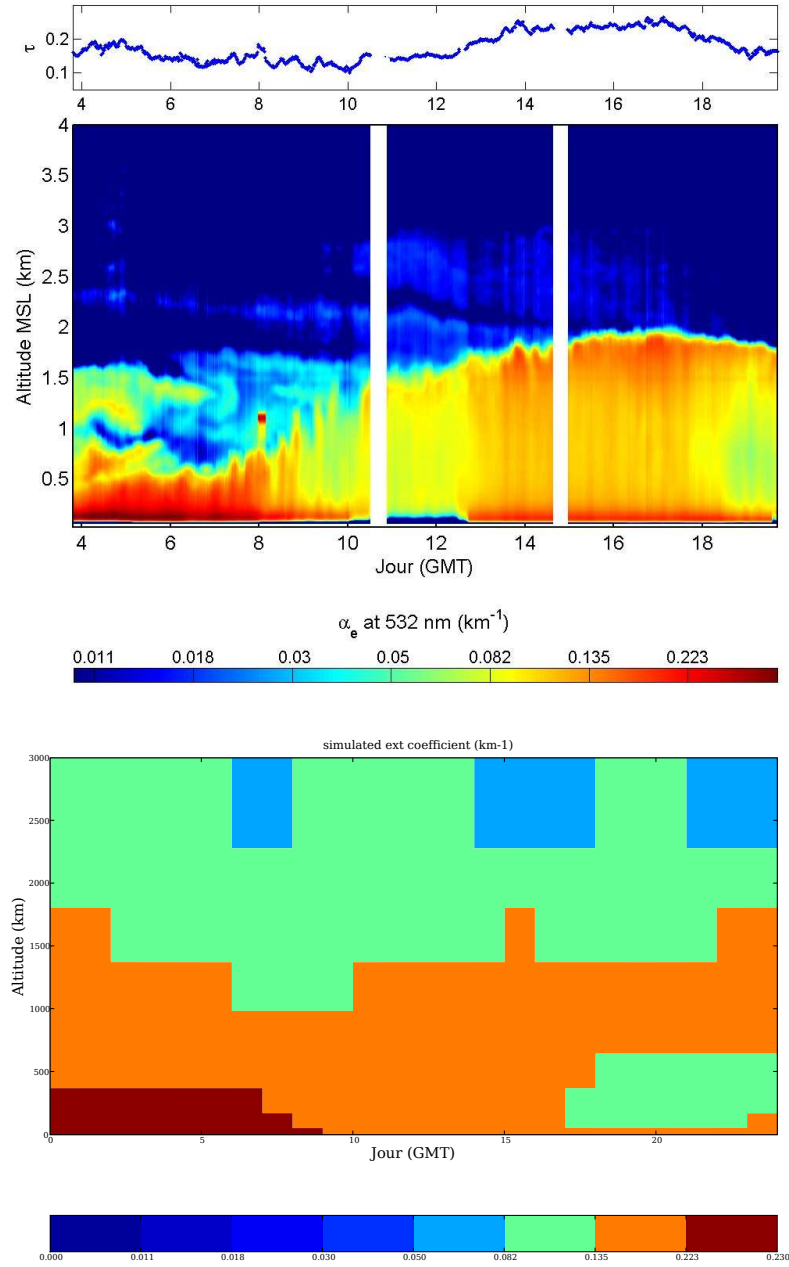


FIG. 3.9 – Comparaisons entre les observations lidar (haut) du coefficient d’extinction α_e pour l’expérience LISAIR versus Polyphemus (bas).

l'absorption du rayonnement dans le domaine visible par les aérosols. Ceci est très important pour les calculs de forçage radiatif, et montre que l'utilisation de modèles ayant une description plus précise des particules est nécessaire. L'incertitude sur les paramètres optiques liée à la composition chimique des aérosols, comme l'indice de réfraction qui dépend fortement des concentrations des espèces, est vraisemblablement forte. Ce point sera étudié au cours du chapitre suivant, sur une analyse de sensibilité du modèle aux changements dans sa configuration, modifications qui peuvent avoir de l'influence sur la composition chimique de l'aérosol.

Chapitre 4

Étude de sensibilité et prévision d'ensemble

Les chapitres précédents ont montré la complexité numérique et les nombreuses paramétrisations des modèles d'aérosols. Les résultats de ces modèles (comparaisons aux observations, études) sont donc soumis à l'incertitude sur le choix de la configuration fait par le modélisateur. On présente ci-dessous une analyse de sensibilité afin de connaître l'éventail des incertitudes. On teste les paramétrisations présentes à la fois dans les entrées du modèle et dans le modèle lui-même. On teste aussi les schémas numériques liés aux aérosols. Enfin on essaiera de connaître l'incertitude liée aux « sous-modèles », c'est-à-dire aux modèles sous-jacents utilisés dans le CTM comme le modèle de chimie aqueuse ou le modèle de thermodynamique des espèces inorganiques. La difficulté de ce chapitre réside dans la définition et la localisation de l'incertitude parmi la multitude de paramètres liés à la description des aérosols.

On présentera enfin des premiers résultats de prévision d'ensemble obtenu avec les simulations de l'analyse de sensibilité. La modélisation d'ensemble se révèle être une piste prometteuse pour l'amélioration des scores de prévision.

Sommaire

4.1	Description de la simulation de référence et des simulations de sensibilité	154
4.1.1	Paramétrisations du modèle	155
4.1.2	Numérique	159
4.1.3	Sous-modèle	160
4.2	Indicateurs de sortie et distance entre deux simulations .	161
4.2.1	Indicateurs de sortie	161
4.2.2	Distance entre deux simulations	165
4.3	Résultats	165
4.3.1	Influence au niveau du sol	166

4.3.2	Impacts sur la verticale	176
4.3.3	Récapitulatif	181
4.4	Essais préliminaires de prévision d'ensemble	182
4.4.1	Principe	182
4.4.2	Résultats	184
4.5	Conclusions	186

Introduction

Les modèles de chimie-transport modélisent aussi aujourd’hui les aérosols. On a vu, au regard des précédents chapitres, que l’ajout d’un modèle d’aérosols augmente les incertitudes du fait :

- des difficultés numériques supplémentaires liées aux échelles de temps disparates entre processus ;
- d’un grand nombre de paramétrisations pour modéliser les processus liés aux aérosols et souvent adaptées à des cas très précis ;
- des incertitudes dans les données d’entrée aussi bien sur la répartition des nuages que sur les émissions et leur spéciation.

Malgré les doutes que l’on peut avoir sur les résultats des CTM, ceux-ci sont utilisés de manière opérationnelle pour des études d’impact ou pour la prévision en qualité de l’air. Les études dites de validation de ces modèles sont aussi très nombreuses. Mais les analyses de sensibilité se font occasionnellement, souvent sur un nombre restreint de paramètres. Les paramétrisations et les schémas numériques sont souvent testés selon des cas particuliers, et sur des indicateurs très ciblés. Dans Zhang et al. [2004], la résolution de la condensation et les réactions hétérogènes sont testées et leur sensibilité est quantifiée pour la distribution en masse sur des sites précis. Ces études au cas par cas amènent très souvent à faire des choix qui donnent les meilleurs résultats en comparaison aux observations, choix qui sont souvent fixés par la suite. Le risque réside alors dans ce qu’on appelle l’*overtuning*, c’est-à-dire l’utilisation d’un modèle où il est difficile de retrouver les sources d’erreur du fait d’une configuration trop figée. Le modèle peut alors diverger fortement sur des cas différents de ceux habituellement traités ou lors de changements ou d’ajouts de paramétrisations de processus.

Les méthodes pour ces analyses sont aussi différentes (Refsgaard et al. [2007]). Les paramètres sensibles n’étant pas définis de manière continue, une façon « brutale » est de tester deux jeux de données et de quantifier les différences. Par exemple De Meij et al. [2006] teste les inventaires d’émissions sur l’Europe et Liu et al. [2007] teste les données météorologiques de plusieurs sources. Sartelet et al. [2007b] compare l’incertitude liée au module d’aérosol, en testant un nombre limité de paramétrisations, aux différences entre les résultats de plusieurs modèles pour le sulfate et le nitrate. Des méthodes de type Monte-Carlo, testant des petites variations sur les données d’entrée ont aussi été appliquées (Dawson et al. [2007]; Gao et al. [1995]). La méthode découplée directe (DDM, *Decoupled Direct Method*) a aussi été appliquée (Dunker et al. [2002]; Koo et al. [2007]; Hakami et al. [2004]; Napelenok et al. [2006]). La DDM est une méthode robuste qui consiste à exploiter le schéma numérique exact qui simule la propagation d’une perturbation à travers le modèle numérique original. Une variante de cette méthode est l’utilisation de la différentiation automatique, afin d’établir une analyse de sensibilité (Carmichael et al. [1997]). Un point de vue légèrement différent est d’utiliser le modèle adjoint (Menut et al. [2000]; Daescu et Carmichael [2003] ou encore Djouad et al. [2003a] pour une modèle aqueux).

Cependant nous ne disposons pas à l’heure actuelle d’un code adjoint pour les aérosols, il ne sera donc pas question ici d’une telle méthode. Comme nous souhaitons établir une analyse de sensibilité non seulement sur des paramètres, mais aussi sur des

paramétrisations, des méthodes numériques et des modèles, on testera un paramètre à la fois, selon la méthode employée dans Mallet et Sportisse [2006]. Cette méthode est connue sous le nom de OAT (*One Factor at a Time*). Elle a été très critiquée par Saltelli [1999], du fait de la non-linéarité des modèles de chimie-transport et d'aérosols, de la portion réduite de l'espace des paramètres d'entrées explorée. De plus, cette méthode ne permet pas sa vérification propre. Cependant certaines des méthodes conseillées par ce dernier, comme la méthode des coefficients de régression standardisés ou des indices de sensibilité de Sobol', ne peuvent pas être utilisées ici, du fait de la non-continuité des paramètres à tester ou des coûts de calcul trop importants que cela imposerait. Une autre méthode préconisée par Saltelli est la méthode de Morris, qui appartient à la classe des OAT, mais dont la référence change selon le test. Ceci permet de déterminer plus précisément quels processus sont impliqués dans les erreurs, et s'ils sont impliqués de manière linéaire ou en interaction avec d'autres paramètres. Nous n'utiliserons pas cette méthode, mais au cas par cas certains tests ont été effectués afin de vérifier certaines de ces hypothèses : par exemple, dans certains cas, des simulations ont été faites sans le module aqueux pour la référence et l'alternative afin de vérifier que c'est celui-ci qui engendrait les différences. Dans tous les cas, la motivation principale de cette étude de sensibilité est de quantifier l'importance des déviations par rapport à la simulation de référence lors des changements d'un paramètre.

On cherche ici à explorer l'incertitude générale du modèle, sur le cas particulier de l'Europe, en testant le plus possible des paramètres dont on sait la sensibilité importante. Les difficultés résident dans :

1. le choix des paramètres à tester, qui doit être à la fois assez exhaustif et représentatif de la majorité des incertitudes tout en restant raisonnable et dans les limites de l'utilisation d'un CTM ;
2. le choix des indicateurs de sortie, balayant la description d'une distribution d'aérosols.

Une étude de ce type peut, d'une part, valider le modèle dans le sens où on vérifie que le modèle répond physiquement « dans le bon sens » à une perturbation. D'autre part, on cherche à donner un début de réponse à des questions comme :

- Où mettre à profit l'augmentation des puissances des machines ?
- Quelles sont les paramétrisations importantes pour les aérosols et qu'il faudrait continuer à développer ?
- L'incertitude du modèle est-elle petite ou grande devant l'incertitude liée aux observations ?

4.1 Description de la simulation de référence et des simulations de sensibilité

La configuration de la simulation de référence est identique à celle décrite dans l'annexe B. Afin de compter sur un nombre assez grand de situations météorologiques, on se place sur l'Europe et on extrait deux périodes :

- une période **été** du 15 juillet au 14 août 2001,

- une période **hiver** du 15 novembre au 14 décembre 2001,

Les runs de sensibilité sont décrits ci-dessous par rapport à la référence, selon la méthodologie employée dans Mallet et Sportisse [2006]. Chaque simulation diffère de la référence par un seul paramètre ou une seule paramétrisation, cette simulation étant désignée comme *alternative*.

Les paramètres testés peuvent être regroupés en trois sous-ensembles :

1. les paramétrisations du modèle : génération du sel de mer, diffusion verticale, résolution de la condensation, modèle de nuage pour l'appel à la chimie aqueuse, réactions hétérogènes, lessivage, densité des aérosols, coefficient d'accommodation ;
2. les paramètres numériques : nombre de sections et dimension du spectre en taille des particules, nombre de niveaux verticaux ;
3. les « sous-modèles » : modèle de chimie aqueuse, thermodynamique pour les espèces inorganiques.

4.1.1 Paramétrisations du modèle

La majeure partie des tests de sensibilité se situe dans les paramétrisations du modèle lui-même. Le tableau 4.1 résume les différents tests effectués dans ce cadre.

Le calcul du coefficient de diffusion verticale K_z est effectué, dans la configuration de référence, via la paramétrisation de Troen-Mahrt (Troen et Mahrt [1986]). Ce coefficient est crucial, puisqu'il pilote le transport vertical (l'advection verticale étant faible). La turbulence, entraînant des masses d'air verticalement, peut influencer les concentrations au sol (où la rugosité entraîne une turbulence importante) et la répartition verticale des polluants, déterminante pour les calculs de propriétés optiques. On testera une autre paramétrisation pour le calcul de K_z , celle de Louis [1979].

La génération des particules de sel marin est effectuée grâce à la paramétrisation de Monahan (Monahan et al. [1986]) dans la configuration de référence. Cette paramétrisation tient compte uniquement des mécanismes de génération indirects (par éclatement des bulles). La paramétrisation de Smith (Smith et Harrison [1998]) qui tient compte des mécanismes indirects et aussi directs (écume), sera utilisée en alternative. Ajouter des sels de mer peut donc influencer leur répartition granulométrique, mais aussi les propriétés optiques. Le figure 4.1 montre la carte moyennée sur l'année 2001 des différences relatives entre les émissions de sel de mer calculées sans et avec les mécanismes de génération directs. On remarque qu'au-dessus des océans, ces différences peuvent atteindre plus de 20% en masse totale.

La résolution de la condensation est un facteur important du modèle. L'hypothèse de l'équilibre thermodynamique entre gaz et aérosols semble être justifiée pour les petits aérosols (Pilinis et al. [2000], Debry et Sportisse [2006]). Une résolution dynamique, bien que coûteuse en temps calcul, peut être nécessaire pour les gros aérosols, pour lesquels le transfert de masse entre gaz et aérosols peut être plus lent. Entre résoudre tous les aérosols à l'équilibre ou en dynamique, les méthodes hybrides existent, où les petites sections en deçà d'un diamètre de coupure sont résolues à l'équilibre et les autres en dynamique. On teste la résolution tout dynamique sur une alternative

Paramètre	Référence	Alternative	Nom altern.
Génération de sels de mer	Monahan	Smith	SdM
Coefficient K_z	Troen-Mahrt	Louis	Kz-Louis
Résolution c/e	Tout équilibre	Hybride avec 4 sections à l'équilibre	hybride-4
		Hybride avec 3 sections à l'équilibre	hybride-3
		Tout dynamique	dynamique
Sels de mer pour c/e	non pris en compte	pris en compte	iso-nacl
Seuil déclenchement du module aqueux	$LWC \leq 0.05 \text{ g m}^{-3}$	$LWC \leq 0.07 \text{ g m}^{-3}$	lwc
		fraction nuageuse $\geq 20\%$ nuage diagnostiqué	nuage-20pc nuage
Réactions hétérogènes	Toutes	Toutes sauf celle impliquant N_2O_5 Réaction avec N_2O_5 d'après Evans et Jacob [2005] Toutes avec coefficients recommandés (Jacob [2000])	RH-N205 evans-RH-N205 RH-jacob
Densité des aérosols	$\rho = 1.4 \text{ g m}^{-3}$	$\rho = 1.8 \text{ g m}^{-3}$	densite
Coefficient d'accommodation	0.5	0.1	accomodation
Paramétrisation du lessivage humide	Seinfeld et Pruppacher	Loosmore	lessivage

TAB. 4.1 – Liste des tests relatifs aux paramétrisations du modèle.

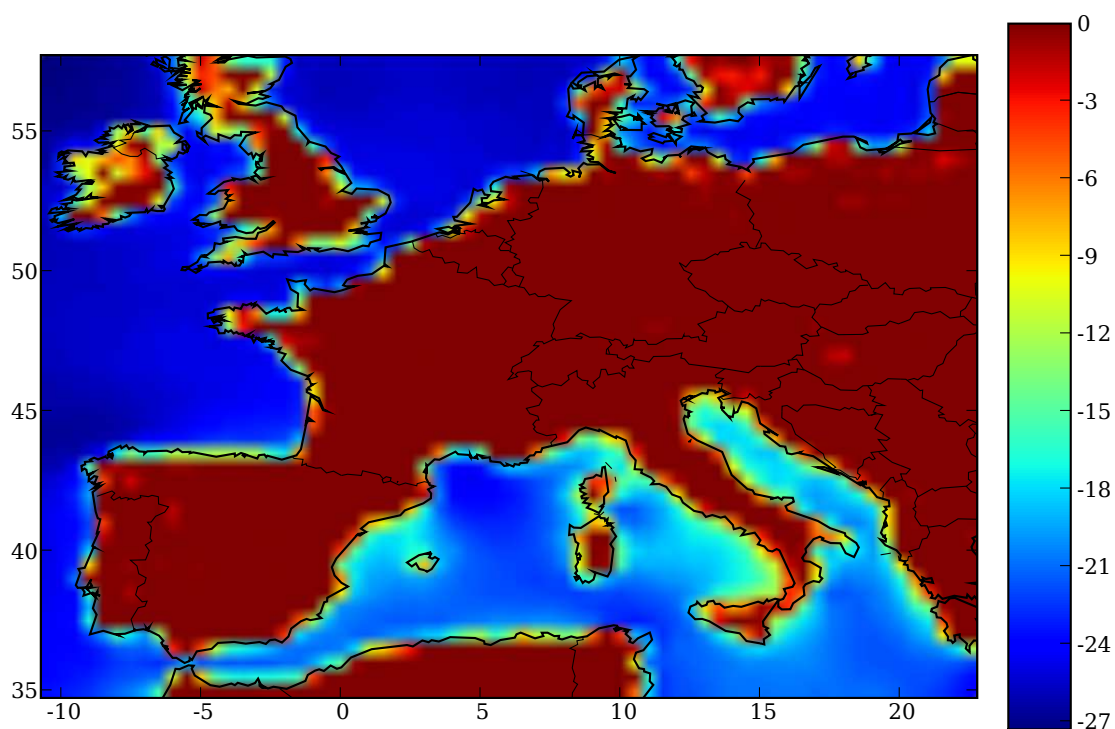


FIG. 4.1 – Différences relatives (en %) entre les émissions de sel de mer calculées sans et avec les mécanismes de génération indirects (paramétrisation de Smith), moyennées sur l'année 2001.

en considérant que celle-ci est plus proche de la réalité. On testera aussi la méthode hybride sur deux alternatives avec différents diamètres de coupure (à 2.5 μm soit une section à l'équilibre, et à 0.6 μm soit deux sections à l'équilibre).

Dans la simulation de référence, les espèces liées au sel de mer (Na et Cl) ne sont pas prises en compte lors du calcul des équilibres thermodynamiques avec ISORROPIA, et n'influencent donc pas l'équilibre du nitrate, de l'ammonium et du sulfate. Ce choix a été fait sur la base des comparaisons aux mesures, et sur l'argument que les aérosols de sel de mer pourraient être dans la réalité plus souvent en mélange externe avec les autres particules près des sources d'émission où ils sont en concentration importante. Une simulation alternative tiendra compte du sel de mer pour les équilibres thermodynamiques, afin de connaître l'impact de ces hypothèses.

La chimie en phase aqueuse a un fort impact sur les concentrations de sulfate. En effet, en présence de nuage, les réactions produisant du sulfate (essentiellement) sont catalysées. Les incertitudes dues à la chimie aqueuse peuvent, en sus des incertitudes liées au modèle lui-même, provenir des données météorologiques ou de la façon de les interpréter. La chimie aqueuse est appelée lorsqu'un nuage est détecté. Dans les simulations de référence, un nuage est détecté si le contenu en eau liquide (*Liquid Water Content*, LWC) dépasse un seuil de 0.07 g m^{-3} . On testera dans une alternative un seuil à 0.05 g m^{-3} . On peut aussi détecter un nuage par un seuil sur la fraction nuageuse (CMAQ [1999]) : une alternative considérera l'appel à la chimie aqueuse au-dessus d'une fraction nuageuse de 20%. Enfin, on peut aussi diagnostiquer un nuage, c'est ce qui sera fait dans une autre alternative. Un nuage est diagnostiqué quand une maille est incluse dans le nuage, c'est-à-dire lorsqu'elle se situe entre la base et le haut du nuage. Selon CMAQ [1999], jusqu'à trois niveaux verticaux pour les nuages peuvent être modélisés : un niveau entre la surface et 80 hPa, un autre entre 80 hPa et 45 hPa, et un dernier au-dessus de 45 hPa. Pour chaque domaine vertical, la base et le haut des nuages sont calculés comme les hauteurs où la fraction nuageuse passe le seuil de 50%. Le modèle de chimie en phase aqueuse à proprement parler sera, quant à lui, testé dans le paragraphe 4.1.3.

Comme nous avons pu l'observer sur les simulations européennes présentées dans l'annexe B, le nitrate simulé semble être beaucoup plus important que le nitrate observé en hiver. Ces fortes concentrations de nitrate peuvent être dues à la sous-estimation du sulfate, qui neutralise alors moins d'ammonium. Les réactions hétérogènes peuvent être aussi mises en cause dans la surestimation du nitrate. Celles-ci produisent du HNO_3 qui condense assez vite sur les particules pour former le nitrate. L'accent sera porté sur la réaction la plus importante qui est la réaction R 1.9 impliquant le N_2O_5 . La simulation de référence tient compte des réactions hétérogènes, avec des probabilités de réaction fixées au minimum des intervalles donnés par Jacob [2000] (c'est-à-dire $\gamma_{\text{HO}_2}=0.1$, $\gamma_{\text{NO}_2}=10^{-6}$, $\gamma_{\text{NO}_3}=2\times 10^{-4}$ et $\gamma_{\text{N}_{205}}=0.01$). On testera une simulation où les valeurs recommandées dans Jacob [2000] (c'est-à-dire $\gamma_{\text{HO}_2}=0.2$, $\gamma_{\text{NO}_2}=10^{-4}$, $\gamma_{\text{NO}_3}=2\times 10^{-3}$ et $\gamma_{\text{N}_{205}}=0.03$) sont utilisées pour les probabilités de réaction (RH-jacob). On testera une simulation sans la réaction hétérogène impliquant le N_2O_5 (RH-N205), ainsi qu'une simulation où la probabilité de réaction pour celle-ci varie avec l'humidité relative, la température et la composition de l'aérosol selon Evans et Jacob [2005] et Riemer et al. [2003] (evans-RH-N205), les autres probabilités étant laissées au minimum comme pour

la simulation de référence.

Le modèle étant formulé en masse, la densité des aérosols lie la masse au nombre par l'intermédiaire du diamètre. Ceci peut donc influencer tous les processus où le nombre intervient comme la coagulation ou le dépôt. On a aussi vu dans le chapitre 3 que le nombre, et donc la densité, intervenaient dans le calcul des paramètres optiques. La densité des aérosols ayant une valeur fixée à 1.4 g cm^3 dans la configuration classique du modèle, il est important de tester cette valeur sur une autre simulation où elle sera fixée à 1.8 g cm^3 .

Le coefficient d'accommodation α intervient dans la résolution de la condensation. Ce coefficient devrait être différent selon l'espèce condensable, mais nous faisons l'approximation que celui-ci a une valeur constante. Des valeurs de α différentes existent dans la littérature. Par exemple, il vaut 0.01 pour Meng et al. [1998], 0.1 dans Zhang et al. [2004]; Pilinis et al. [2000] et 1 pour Pirjola et al. [2003]; Clement et al. [1996]. Cette plage de valeur étant large, il est important de tester ce paramètre.

Le lessivage humide est piloté par plusieurs paramétrisations. Ces paramétrisations portent sur la vitesse de chute des gouttes (Loosmore et Cederwall [2004] pour la référence et Seinfeld [1985] pour l'alternative), et sur le diamètre des gouttes de pluie (Loosmore et Cederwall [2004] pour la référence et Pruppacher et Klett [1998] pour l'alternative). On peut se référer à Sportisse [2007b] pour une synthèse.

4.1.2 Numérique

Le tableau 4.2 résume les différents tests effectués sur les paramètres numériques du modèle.

Paramètre	Référence	Alternative	Nom altern.
Nombre de sections	5	10	10-sections
Nombre de niveaux verticaux	5	10	10-niveaux
Diamètre minimum et nucléation	$d_{min} = 0.01 \text{ } \mu\text{m}$	$d_{min} = 0.001 \text{ } \mu\text{m}$	nucleation

TAB. 4.2 – Liste des tests relatifs aux paramètres numériques du modèle.

La discrétisation du spectre en taille des aérosols est importante, car elle intervient notamment dans la redistribution sur les sections après condensation. Étant donné le nombre d'ordres de grandeur entre le diamètre le plus petit ($0.01 \text{ } \mu\text{m}$) et le plus grand ($10 \text{ } \mu\text{m}$) du spectre, elle ne doit pas être trop grossière, au risque de générer de la diffusion numérique. On ne peut pas, par contre, prendre un nombre de sections trop important sous peine d'avoir des temps de calcul prohibitifs pour le maillage considéré. Nous avons aussi vu au chapitre 3 que la résolution du spectre de taille avait un fort impact sur le calcul des propriétés optiques. La configuration de référence pour les simulations européennes compte 5 sections. Cela est peut-être trop grossier : un test sera effectué avec 10 sections.

La distribution des aérosols sur la verticale dépend beaucoup des effets de la turbulence. Celle-ci étant un phénomène de petite échelle, la distribution verticale va

beaucoup influencer les résultats. La configuration actuelle n'en compte que 5, dont les hauteurs aux interfaces sont respectivement 0, 50, 600, 1200, 2000 et 3000 mètres. Un test de sensibilité sera fait en utilisant 10 niveaux, dont les hauteurs aux interfaces sont respectivement 0, 40, 90, 180, 320, 600, 1000, 1400, 1900, 2400 et 3000 mètres, où l'on a ajouté des niveaux essentiellement dans la couche limite de surface.

La nucléation n'est souvent pas prise en compte à méso-échelle ou à l'échelle globale, car celle-ci a peu d'impact sur la masse. De plus, dans la configuration actuelle du modèle, le diamètre minimum pour les aérosols est de 0.01 μm . Or, les particules nucléées ont un diamètre typiquement de l'ordre de 0.001 μm . Une des simulations de sensibilité résout la nucléation, et a comme borne inférieure du spectre en taille une diamètre de 0.001 μm (deux sections sont ajoutées).

4.1.3 Sous-modèle

Le tableau 4.3 résume les différents tests effectués avec différents sous-modèles.

Modèle	Référence	Alternative	Nom altern.
Module aqueux	VSRM	Simple	aqueux-simple
Thermodynamique des inorganiques	ISORROPIA	EQSAM	eqsam

TAB. 4.3 – Liste des tests relatifs aux « sous-modèles ».

Les processus gouvernant les aérosols sont complexes, et il est usuel d'utiliser un modèle particulier de la physique ou de la chimie des aérosols (que l'on appellera « sous-modèle ») développé par d'autres équipes.

C'est le cas du modèle de thermodynamique utilisé jusqu'à présent, ISORROPIA. Carnegie Mellon University est le développeur de ce modèle, et nous ne prétendons pas ici le modifier de quelque manière que ce soit. Nous le remplacerons par un autre modèle de thermodynamique EQSAM (Metzger et al. [2002b]). La particularité d'EQSAM par rapport à ISORROPIA est que, dans EQSAM, les coefficients d'activité sont calculés par une méthode approchée, dont les paramètres sont fixés pour avoir les résultats les plus proches des résultats d'ISORROPIA. EQSAM a, de plus, déjà été couplé à un modèle tridimensionnel (Metzger et al. [2002a]). Dans Metzger et al. [2002b], EQSAM est comparé à plusieurs autres modèles dont ISORROPIA sur une batterie de différents cas, amenant à des différences entre ces 2 modèles de moins de quelques pour-cents pour toutes les espèces. Il s'agit de voir ici comment ces différences évoluent dans un CTM en 3D.

Enfin, nous avons déjà évoqué l'influence de la chimie en phase aqueuse. Nous comparerons le modèle utilisé dans la configuration actuelle, VSRM, au modèle simplifié ne considérant que la chimie du sulfate (décrit dans la section 1.2.2.4).

4.2 Indicateurs de sortie et distance entre deux simulations

Afin de connaître les différences entre deux simulations et donc l'incertitude sur le paramètre qui les distingue, il faut définir une notion de distance entre les simulations. On appliquera cette distance à plusieurs indicateurs de sortie, afin de savoir sur quelle paramètre de description des aérosols les différences se portent (taille, composition chimique, paramètres optiques, ...).

4.2.1 Indicateurs de sortie

Afin de parcourir les principales caractéristiques des aérosols, on définit les indicateurs suivants :

- les indicateurs de masse agrégés : PM_{10} , $PM_{2.5}$ et concentrations totales des espèces inorganiques (sulfate, nitrate, ammonium, chloride, sodium) ;
- le diamètre moyen en masse $\bar{d}_{masse}$:

$$\bar{d}_{masse} = \int_{d_{min}}^{d_{max}} \frac{m(D_p)D_p}{\bar{m}} dD_p \quad (4.1)$$

où $\bar{m}$ est la masse moyenne et D_p le diamètre de la particule ;

- le diamètre moyen en nombre $\bar{d}_{nombre}$:

$$\bar{d}_{nombre} = \int_{d_{min}}^{d_{max}} \frac{n(D_p)D_p}{\bar{n}} dD_p \quad (4.2)$$

où $\bar{n}$ est le nombre moyen et D_p le diamètre de la particule ;

- l'épaisseur optique (ou AOT) qui intègre le coefficient d'extinction dû aux aérosols sur la verticale et l'albédo de simple diffusion (ou SSA), qui tient compte du rapport entre diffusion et absorption.

Les paramètres optiques intègrent plusieurs incertitudes qui sont dues à la fois à la composition chimique, à la masse totale des aérosols, à leur nombre et à leur répartition en fonction de leur taille. En effet, reprenons l'équation 3.2 du chapitre 3 du coefficient d'extinction à la longueur d'onde λ pour une population d'aérosols d'indice de réfraction m avec une répartition en nombre en fonction du diamètre $n(D_p)$:

$$b_{ext}(\lambda) = \int_0^{D_p^{max}} \frac{\pi D_p^2}{4} Q_{ext}(m, \alpha) n(D_p) dD_p, \quad (4.3)$$

où D_p^{max} est la limite supérieure des diamètres de la population d'aérosols et $\alpha = \pi D_p / \lambda$. On a les mêmes expressions pour b_{abs} et b_{sca} en fonction de Q_{abs} et Q_{sca} . Seinfeld et Pandis [1998] réécrivent cette expression en fonction de la distribution en masse des aérosols définie comme :

$$q(D_p) = \rho_p \frac{\pi D_p^3}{6} n(D_p) \quad (4.4)$$

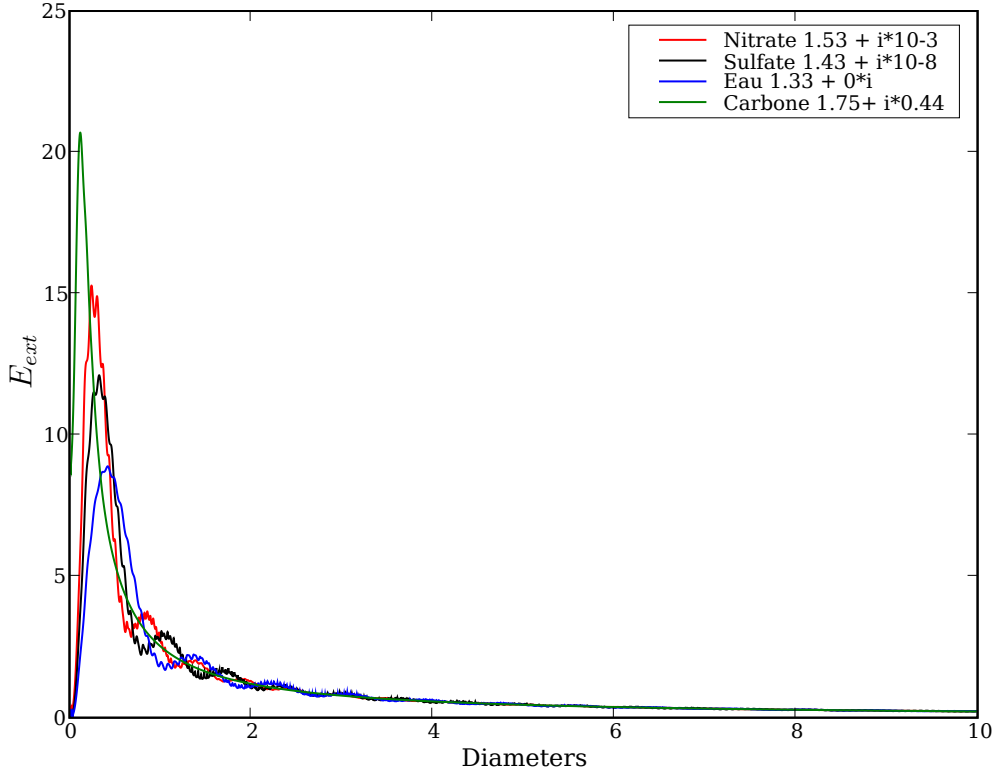


FIG. 4.2 – Fonction d'efficacité massique d'extinction à 550 nm en fonction du diamètre pour des particules de différents indices de réfraction (typiques pour le nitrate, le sulfate, l'eau et le carbone).

où ρ_p est la densité de la particule. On peut alors récrire b_{ext} selon :

$$b_{ext}(\lambda) = \int_0^{D_p^{max}} E_{ext}(D_p, \lambda, m) q(D_p) dD_p \quad (4.5)$$

où

$$E_{ext}(D_p, \lambda, m) = \frac{3}{2\rho_p D_p} Q_{ext}(m, \alpha) \quad (4.6)$$

est la fonction d'efficacité massique d'extinction. De même b_{abs} et b_{sca} se réécrivent en fonction des fonctions d'efficacité massiques d'absorption E_{abs} et de diffusion E_{sca} .

Les figures 4.2, 4.3 et 4.4 montre les fonctions d'efficacité massiques d'extinction, d'absorption et de diffusion en fonction du diamètre pour des particules avec différents indices de réfraction. On remarque que E_{ext} et E_{sca} ont une forte variabilité pour les aérosols de diamètre entre 0 et 2 μm . E_{abs} est aussi sensible dans cette gamme de diamètres, mais seulement pour des particules dont la partie imaginaire de l'indice de réfraction est grande, comme pour le carbone suie.

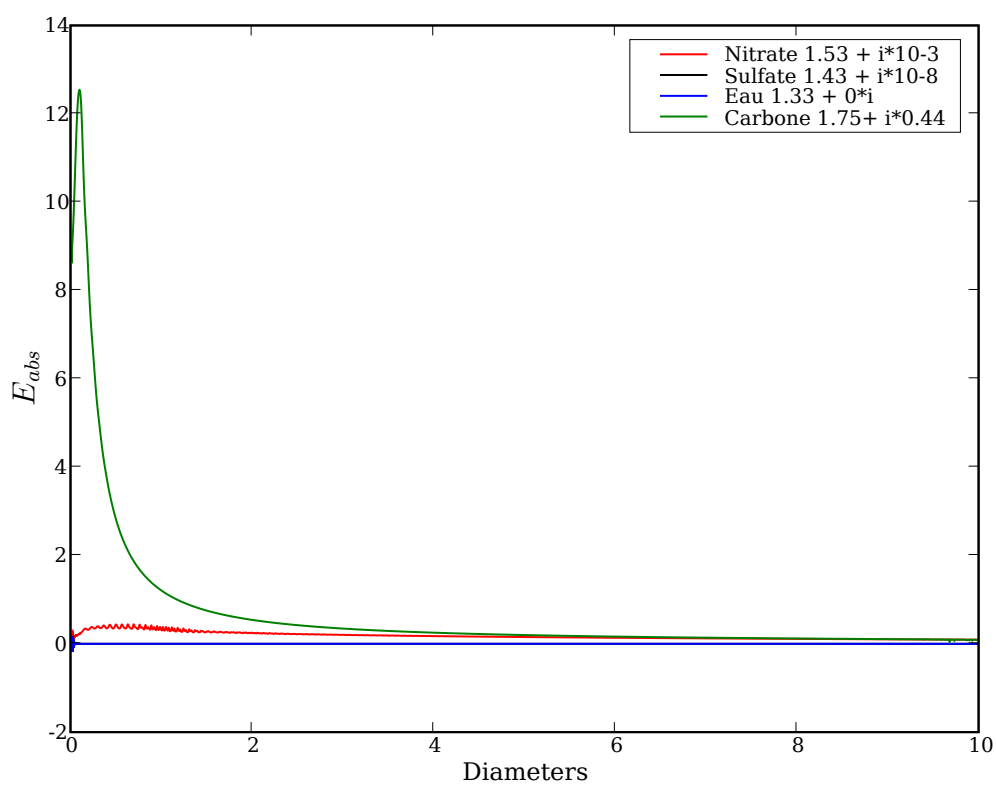


FIG. 4.3 – Fonction d’efficacité massique d’absorption à 550 nm en fonction du diamètre pour des particules de différents indices de réfraction (typiques pour le nitrate, le sulfate, l’eau et le carbone).

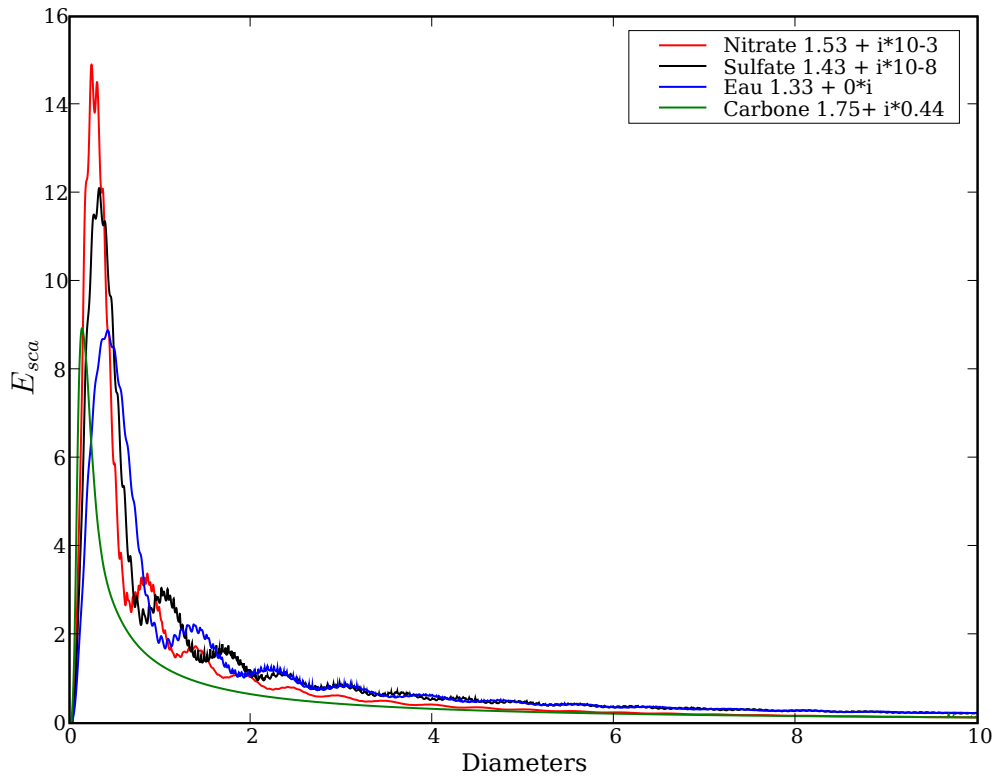


FIG. 4.4 – Fonction d'efficacité massique de diffusion à 550 nm en fonction du diamètre pour des particules de différents indices de réfraction (typiques pour le nitrate, le sulfate, l'eau et le carbone).

4.2.2 Distance entre deux simulations

Afin d’avoir le plus d’information possible sur les différences entre les simulations, on regardera les statistiques suivantes :

- la RMSE (voir l’annexe C, avec la référence prise comme observation). Celle-ci permet de quantifier l’erreur moyenne entre deux simulations.
- les NME (voir l’annexe C, avec la référence prise comme observation) qui quantifient les erreurs en valeur absolue proportionnellement aux concentrations de l’indicateur considéré.
- les NMB qui quantifient les erreurs proportionnellement aux concentrations de l’indicateur considéré, et donnent de plus une indication sur le biais obtenu (négatif ou positif). La NMB est calculée selon la formule établie dans l’annexe C, avec la simulation de référence prise comme observation. Une NMB positive (respectivement négative) signifie donc une réduction (respectivement une augmentation) de la variable.

4.3 Résultats

Les RMSE et les NME en hiver et en été entre la référence et chaque simulation alternative au sol sont représentées sur la figure 4.5 pour les PM_{10} (a) et les $\text{PM}_{2.5}$ (b), sur la figure 4.7 pour le sulfate (a), l’ammonium (b) et le nitrate (c), sur la figure 4.8 pour le chlore(a) et le sodium (b), sur la figure 4.9 pour $\bar{d}_{masse}$ (a) et $\bar{d}_{nombre}$ (b), sur la figure 4.10 pour l’AOT à 550 nm et sur la figure 4.11 pour le SSA à 550 nm.

On remarque tout d’abord que les RMSE maximales que l’on peut avoir entre la simulation de référence et une simulation alternative sont globalement de l’ordre des RMSE que l’on trouve en comparant aux données. En effet, pour les PM_{10} , la RMSE par rapport aux mesures est entre 9 et 13 $\mu\text{g m}^{-3}$ tandis qu’elle est de 9 $\mu\text{g m}^{-3}$ pour la comparaison à la simulation Kz-louis. Pour les $\text{PM}_{2.5}$, la simulation SdM atteint une RMSE supérieure à 6 $\mu\text{g m}^{-3}$ tandis qu’elle est de 8 $\mu\text{g m}^{-3}$ pour les comparaisons aux données. Pour le sulfate, les RMSE de l’analyse de sensibilité sont légèrement supérieures à 1 $\mu\text{g m}^{-3}$, donc inférieures à celles que l’on a obtenu dans le chapitre 2 (supérieures à 1.5 $\mu\text{g m}^{-3}$), il en va de même pour l’ammonium, avec ici une RMSE inférieure à 0.7 $\mu\text{g m}^{-3}$ et pour le nitrate, qui a une RMSE d’environ 2.5 $\mu\text{g m}^{-3}$ pour la simulation RH-N205 en hiver, tandis qu’elle atteint 3 $\mu\text{g m}^{-3}$ pour les comparaisons aux données. Pour le sodium, les RMSE sont du même ordre, tandis que pour le chlore, la simulation alternative Kz-Louis donne une RMSE supérieure à celle obtenue par comparaison aux données (plus de 4 $\mu\text{g m}^{-3}$ contre 3.5 $\mu\text{g m}^{-3}$ dans l’annexe B). Pour l’AOT à 550 nm, il en va de même puisque les RMSE atteignent 0.16, ce qui se situe dans la moyenne des RMSE obtenues en comparant aux données AERONET dans le chapitre 3.

L’ampleur de l’incertitude liée aux paramètres décrits plus haut peut donc remettre en cause la « robustesse » de la comparaisons aux données. De plus, l’ensemble des simulations nous permettra d’envisager des méthodes statistiques telles que la modélisation d’ensemble pour améliorer les résultats du modèle (voir la section 4.4).

4.3.1 Influence au niveau du sol

PM₁₀

Pour les PM₁₀, on remarque que les paramètres qui ont le plus d'impact sur la RMSE et la NME sont assez logiquement liés au transport vertical. En effet, la simulation **Kz-Louis** est celle qui obtient les plus grandes RMSE et NME en été (RMSE de $8.8 \mu\text{g m}^{-3}$ et NME de 30%) et se place en deuxième position en hiver (RMSE de $6.7 \mu\text{g m}^{-3}$ et NME de 20%) derrière la simulation **10-niveaux**. On vérifie ici que l'influence du coefficient turbulent est plus important en été, du fait du réchauffement plus important de la surface terrestre en été qu'en hiver. Ensuite, la simulation **10-niveaux** a également un impact fort, avec une RMSE de $6.9 \mu\text{g m}^{-3}$ et une NME de 16% en hiver et une RMSE de $5 \mu\text{g m}^{-3}$ et une NME de 14% en été. Pour cette même simulation, l'influence de la discrétisation des paramètres météorologiques tels que le coefficient vertical K_z et les paramètres liés aux nuages (particulièrement en hiver, où les simulations **lwc**, **nuage** et **nuage-20pc** ont le plus d'impact) est aussi élevée.

La simulation **SdM** a un impact assez fort sur les PM₁₀ (RMSE de $2.2 \mu\text{g m}^{-3}$ et NME de 10% en été, RMSE de $3.3 \mu\text{g m}^{-3}$ et NME de 6% en hiver), ajoutant fortement de la masse de sel de mer et un nombre d'aérosols supplémentaires, sur lesquels la condensation peut s'opérer et ajouter aussi de la masse. On remarque que cet impact est plus fort en hiver qu'en été, car les vitesses de vent dont dépend la paramétrisation sont alors plus grandes.

Les autres simulations ont peu d'impact en été (moins de $1 \mu\text{g m}^{-3}$ de RMSE et moins de 5% de NME), les simulations **RH-N02** et **accommodation** ayant même un impact quasi inexistant. En hiver, les simulations ayant trait à la chimie aqueuse (**lwc**, **nuage-20pc**, **nuage** et **aqueux-simple**) ont un impact plus fort devenant non négligeable (RMSE autour de $3 \mu\text{g m}^{-3}$, NME de plus de 10% pour les simulations **nuage-20pc** et **nuage**), dû aux conditions climatiques plus propices à la chimie aqueuse sur l'Europe (augmentation de la couverture nuageuse).

Les réactions hétérogènes et en particulier la réaction impliquant le N_2O_5 sont, comme attendu, importantes en hiver, avec des RMSE de l'ordre de $4 \mu\text{g m}^{-3}$ et des NME de plus de 10% pour les simulations **RH-jacob** et **RH-N205**. Ceci est cohérent avec le fait que les concentrations de NO_x sont plus importantes en hiver (Sartelet et al. [2007c]). On remarque que la paramétrisation de Evans et Jacob [2005] et Riemer et al. [2003] pour la probabilité de réaction pour le N_2O_5 donne peu de différences avec la référence, ce qui signifie que la probabilité calculée ainsi est plus proche de la borne inférieure que de la valeur recommandée par Jacob [2000]. En effet, pour des concentrations moyennes de chaque espèce chimique et pour des températures entre 282°K et 300°K , le calcul de probabilité de réaction pour le N_2O_5 par cette paramétrisation donne des valeurs de l'ordre de 0.005 (inférieure à la valeur minimum qui est de 0.01) pour une humidité relative de 30% et de l'ordre de 0.02-0.03 (valeur recommandée étant de 0.03) pour une humidité relative de 85%, or la valeur moyenne de l'humidité relative sur l'Europe est bien inférieure à 85%.

Il est à noter que les paramétrisations pour le lessivage peuvent avoir un impact non négligeable sur les PM₁₀, surtout en hiver, où la simulation **lessivage** obtient un RMSE de $2.4 \mu\text{g m}^{-3}$ et une NME d'environ 7%.

La prise en compte du sodium et du chlore dans la résolution des équilibres thermodynamique est aussi assez importante (RMSE de $1.3 \mu\text{g m}^{-3}$ et NME de 4% en été, RMSE de $2.5 \mu\text{g m}^{-3}$ et NME de 10% en hiver), particulièrement en hiver où les concentrations de sels de mer sont plus élevées.

La simulation **densite** a aussi un impact important. En effet, même si les RMSE et NME obtenues par celle-ci par rapport à la simulation de référence sont plus faibles que la plupart des autres simulations ($2 \mu\text{g m}^{-3}$ en hiver et $1.2 \mu\text{g m}^{-3}$ en été), ces valeurs sont tout de même de l'ordre de la NME et de la RMSE de la simulation **lessivage**.

On peut noter aussi que la nucléation, qui est souvent négligée dans la plupart des simulations à l'échelle continentale, a un impact moins grand sur les PM_{10} que la résolution de la condensation (**hybride-3** et **dynamique**) par exemple (moins de $0.5 \mu\text{g m}^{-3}$ de RMSE et de 2% de NME pour la simulation **nucléation**, alors que la simulation **dynamique** a des RMSE de plus de $1 \mu\text{g m}^{-3}$ et des NME d'environ 5%).

PM_{2.5}

Les $\text{PM}_{2.5}$ sont influencés principalement en été par les paramétrisations de K_z (plus de $4 \mu\text{g m}^{-3}$ de RMSE et plus de 20% de NME pour **Kz-Louis**) et du sel de mer ($4 \mu\text{g m}^{-3}$ de RMSE et 18% de NME en été et $6.3 \mu\text{g m}^{-3}$ de RMSE et 27% de NME en hiver pour **SdM**). La simulation **SdM** a la RMSE la plus importante en hiver. Les différences pour cette simulation étant les émissions à la surface des mers et des océans, on peut en déduire que les différences sont localement importantes autour des sources, et indique qu'à ces endroits l'impact peut être encore plus grand. En hiver, les simulations **iso-nacl**, **RH-N205**, **RH-jacob** et **10-niveaux** ont un impact équivalent à celui de la simulation **Kz-Louis**.

La simulation **iso-nacl** a un impact important en été, avec une RMSE de $2.3 \mu\text{g m}^{-3}$ et une NME de 12%; elle l'est encore plus en hiver avec une RMSE de $3.7 \mu\text{g m}^{-3}$ et une NME de 22%. On remarque que cette influence est plus grande en hiver que pour les PM_{10} , où la NME n'était que de 10%. En effet, le sel de mer étant inclus dans **ISOR-ROPIA**, il est redistribué après la résolution de la condensation de l'aérosol « bulk » sur toutes les sections, y compris les petites, ce qui n'est pas le cas dans la simulation de référence.

La simulation **10-niveaux** a un impact semblable en été et en hiver (RMSE d'environ $3 \mu\text{g m}^{-3}$ et NME de 10 à 15%), ce qui est semblable aux erreurs obtenues pour les PM_{10} .

Les simulations concernant les réactions hétérogènes **RH-N205** et **RH-jacob** ont un fort impact en hiver (autour de $4 \mu\text{g m}^{-3}$ de RMSE et de 15% de NME), de l'ordre de celui obtenu pour les PM_{10} .

Les simulations concernant la chimie aqueuse ont aussi un impact relativement important en hiver. Les simulations **nuage** et **nuage-20pc** ont une RMSE proche de $2.5 \mu\text{g m}^{-3}$ et une NME d'environ 12%. La raison probable est que la chimie aqueuse influence surtout les concentrations de sulfate, de nitrate et d'ammonium, plus présents dans les $\text{PM}_{2.5}$ que dans les aérosols du mode grossier (dont le diamètre est supérieur à $2.5 \mu\text{m}$). En effet, la part du sulfate comprise dans les $\text{PM}_{2.5}$ est en moyenne comprise entre 85 et 90% du sulfate total, pour le nitrate la part est de 95 à 97% et pour l'ammonium la part est de 98-99% dans la simulation de référence.

Les simulations concernant la résolution de la condensation ont aussi un impact non-négligeable pour les $PM_{2.5}$. Ici, la simulation **dynamique** a plus d'influence que la simulation **nuage-20pc** en été (RMSE de $1.6 \mu g m^{-3}$ pour **dynamique** contre $1.3 \mu g m^{-3}$ pour **nuage-20pc**, NME de 9% contre 7%), ce qui n'était pas le cas pour les PM_{10} . Les simulations **hybride-3** et **hybride-4** ont des RMSE entre $0.4 \mu g m^{-3}$ et $1.2 \mu g m^{-3}$ et des NME comprises entre 2 et 7%, ce qui est plus important que pour les PM_{10} (RMSE inférieures à $1 \mu g m^{-3}$ et NME inférieures à 2%). Là aussi la raison principale est que les inorganiques se concentrent essentiellement dans les $PM_{2.5}$.

Le module aqueux n'agit que sur les aérosols activés (au-dessus de $0.2 \mu m$ de diamètre) et les sels de mer produits par la paramétrisation de Smith ont un diamètre supérieur à $0.4 \mu m$ à 80% d'humidité relative. Mais on voit ici que ces paramétrisations impactent aussi les aérosols du mode d'accumulation, plus importants en masse totale, et participent ainsi fortement aux modifications sur les $PM_{2.5}$. Ces remarques peuvent aussi être appliquées aux simulations **nuage** et **nuage-20pc**. Il en va de même pour la réaction hétérogène impliquant le N_2O_5 en hiver, qui a un impact plus fort sur les $PM_{2.5}$ que sur les PM_{10} . En effet, en modifiant les concentrations de HNO_3 , celle-ci va influencer fortement la condensation du nitrate ; qui se produit essentiellement pour les $PM_{2.5}$.

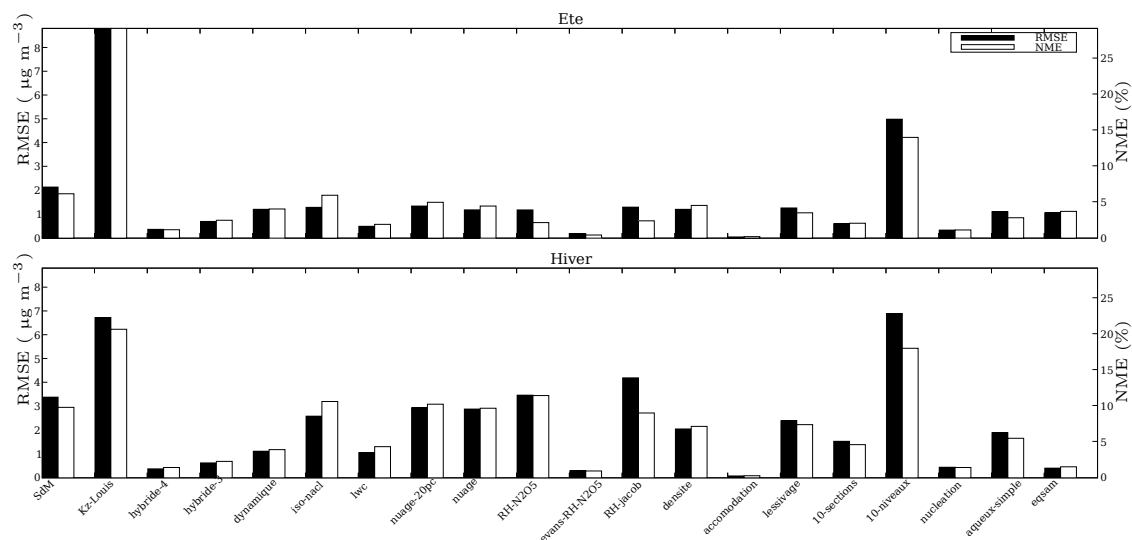
Sulfate

Les simulations ayant trait à la répartition verticale ont le plus fort impact sur les concentrations de sulfate. En effet, les simulations **Kz-Louis** et **10-niveaux** ont des RMSE entre 0.5 et $0.7 \mu g m^{-3}$ et des NME d'environ 15%. C'est aussi la simulation **Kz-Louis** qui impacte le plus le SO_2 , une NME de 17% en hiver et de 26% en été (alors qu'elles sont en général inférieures à 10% pour le SO_2 pour les autres simulations).

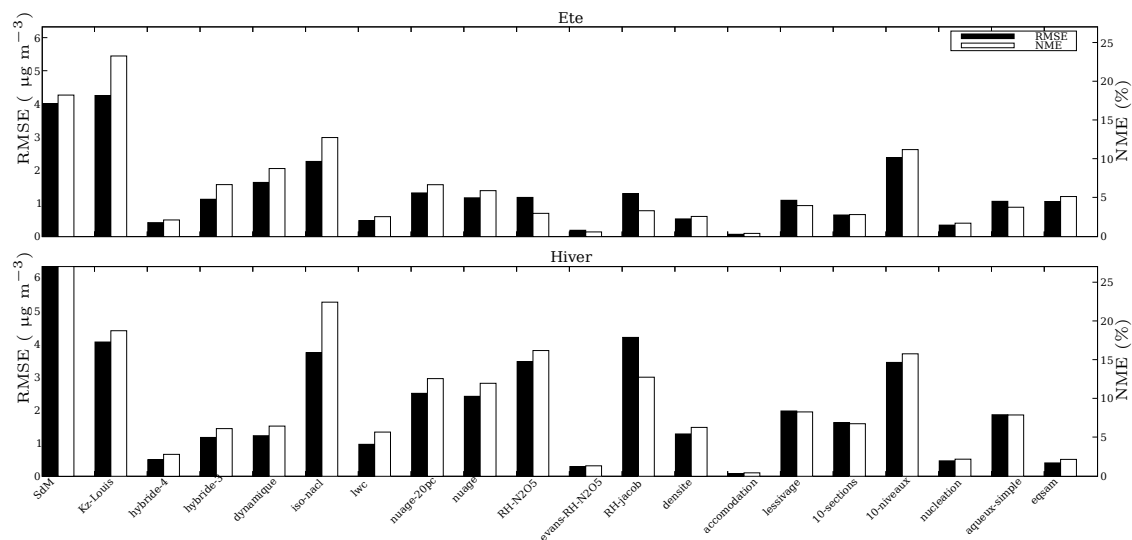
Viennent ensuite les simulations ayant trait à la chimie aqueuse, particulièrement la simulation **aqueux-simple**, dont la RMSE est de $0.4 \mu g m^{-3}$ en été et en hiver et la NME est comprise entre 8 et 12%. On pouvait s'attendre à ce résultat, car les réactions les plus importantes de la chimie aqueuse produisent essentiellement du sulfate, et elles ne sont pas résolues de la même façon dans VSRM ou dans le module simplifié. VSRM tenant compte de plus de réactions que le module simplifié, on s'attend à ce que le module simplifié produise moins de sulfate que VSRM, ce qui est vérifié par la positivité de la NMB pour la simulation **aqueux-simple** (de 3.5% en hiver et de 8% en été). Les simulations **nuage** et **nuage-20pc** ont un impact du même ordre, avec une RMSE entre 0.3 et $0.4 \mu g m^{-3}$ et une NME comprise entre 7 et 10%. Ces différences sont dues à la différence de la répartition spatiale des nuages (qui déterminent l'appel à la chimie aqueuse) et non à la résolution de la chimie en elle-même, ce qui montre la forte incertitude liée à la chimie aqueuse si l'on considère ces deux paramètres à la fois (chimie et répartition des nuages).

Il est par ailleurs intéressant de noter que l'impact des réactions hétérogènes est aussi important, en hiver seulement, pour le sulfate (RMSE d'environ $0.3 \mu g m^{-3}$ et NME d'environ 7% pour les simulations **RH-N205** et **RH-jacob**). Ces réactions influencent principalement le nitrate, ce qui a des répercussions sur le sulfate de manière indirecte, à travers le calcul du pH effectué dans le module aqueux.

Nitrate



(a) PM₁₀ (statistiques sur 2001 avec EMEP : RMSE=12.6, NME=51%)



(b) PM_{2.5} (statistiques sur 2001 avec EMEP : RMSE=8.6, NME=36%)

FIG. 4.5 – RMSE (noir) et MNE (blanc) en hiver et en été entre la référence et chaque simulation alternative au sol et sur tout le domaine pour les PM₁₀ (a) et les PM_{2.5} (b).

Le nitrate est principalement impacté par la prise en compte du chlore et du sodium pour les équilibres thermodynamiques, qui place alors le chlore en compétition avec le nitrate pour condenser sur les particules. Les différences sont très importantes, avec une RMSE de $2.3 \mu\text{g m}^{-3}$ en été et de $3.5 \mu\text{g m}^{-3}$ en hiver, et une NME de 94% en été et de 147% en hiver, ce qui correspond aux plus fortes NME de cette analyse de sensibilité.

Le nitrate est impacté dans une moindre mesure, mais néanmoins fortement par le modèle de thermodynamique des inorganiques en été, où la simulation **eqsam** obtient une RMSE de $0.8 \mu\text{g m}^{-3}$ et une NME de 44%, alors qu'en hiver la RMSE est de $0.3 \mu\text{g m}^{-3}$ et la NME de 8%. Cette différence été-hiver est conforme aux résultats des comparaisons de Metzger et al. [2002b], qui montre que les plus larges incertitudes se situent sur le nitrate pour des conditions de température élevée. On vérifie toutefois sur notre cas que ces incertitudes sont très larges, plus larges que sur les comparaisons à l'échelle globale que l'on peut trouver dans Metzger et al. [2002b], puisque la corrélation en été entre la référence et la simulation **eqsam** est de 66% (tandis que sur le mois de Juillet 1997, Metzger et al. [2002b] obtiennent une corrélation de 99%).

Les simulations **Kz-Louis** et **10-niveaux**, avec des RMSE comprises entre 0.7 et $1.6 \mu\text{g m}^{-3}$ et des NME comprises entre 26 et 37% ont un impact équivalent sur le nitrate et sur les autres espèces. Le nitrate est impacté de manière comparable par le module aqueux simplifié, et plus fortement encore que le sulfate avec des NME d'environ 30% en été et de 25% en hiver (contre des NME de l'ordre de 10% sur le sulfate pour **aqueux-simple**). La NMB est comprise entre -24 et -27%, ce qui montre que la simulation **aqueux-simple** a produit plus de nitrate lors de la condensation, du fait de la sous-estimation de sulfate.

Les simulations **RH-N205** et **RH-jacob** ont une NME de plus de 20% en été et sont celles qui ont le plus d'impact (hormis la simulation **iso-nacl**) sur le nitrate pour la période hiver avec des NME comprises entre 44 et 62% et des RMSE respectives de 2.8 et $3.2 \mu\text{g m}^{-3}$. La figure 4.6 montre que les différences entre la simulation de référence et **RH-N205** sont assez localisées : elles sont situées principalement dans les régions où à la fois le NO_2 et les PM_{10} ont de fortes concentrations.

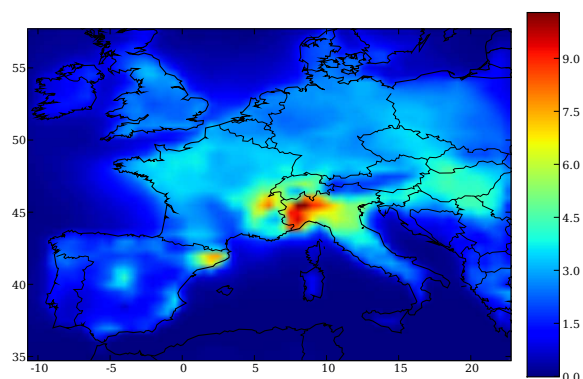
Enfin, la résolution de la condensation a un impact plus important sur le nitrate et sur l'ammonium que sur le sulfate. Le sulfate n'est en effet pas directement influencé par le type de transfert de masse choisi car il n'est pas volatil. En effet, la simulation **dynamique** obtient des NME de 26% (nitrate, été), 16% (nitrate, hiver), 12% (ammonium, été) et 15% (ammonium, hiver), alors que pour le sulfate la NME était de l'ordre de 5%.

Ammonium

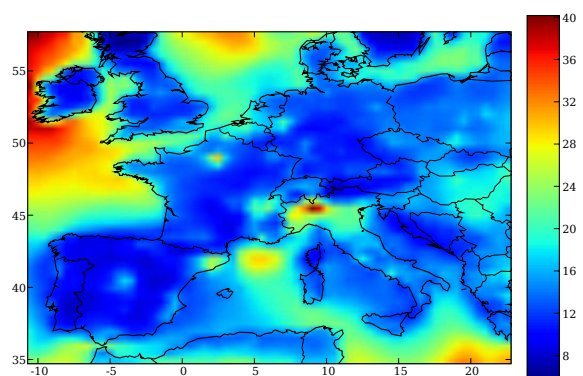
L'ammonium est très impacté en été et en hiver par le transport vertical (**Kz-Louis**) à un niveau comparable à celui obtenu pour le sulfate, avec une NME d'environ 20%.

La simulation **iso-nacl** a un impact important sur l'ammonium, constant selon la saison, avec une RMSE d'environ $0.4 \mu\text{g m}^{-3}$ et une NME de plus de 20%. La prise en compte du chlore et du sodium dans **ISORROPIA** a plus d'impact sur l'ammonium que sur le sulfate, ce qui est normal car le sulfate n'étant pas volatil, il ne devrait pas être impacté. En modifiant fortement les équilibres thermodynamiques, la simulation

(a) Nitrate (Ref. - RH-N205)



(b) PM₁₀ (Ref.)



(c) NO₂ (Ref.)

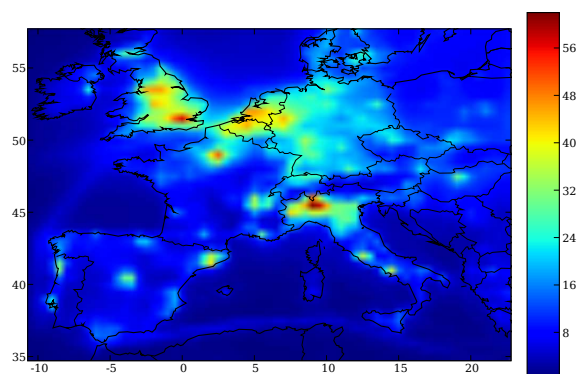


FIG. 4.6 – La figure (a) représente la différence de nitrate entre la référence et la simulation RH-N205. La figure (b) montre la carte des concentrations de PM₁₀ pour la référence et la figure (c) la carte des concentrations NO₂ pour la référence. Ces valeurs sont moyennées sur la période hiver.

iso-nacl modifie de façon assez importante la condensation du NH_3 . La résolution de la condensation a de manière générale un impact fort sur l'ammonium quelque soit la saison. La simulation **dynamique** obtient des RMSE entre 0.2 et 0.4 $\mu\text{g m}^{-3}$ et des NME de 12 à 15%. Les simulations **hybride-3** et **hybride-4** ont beaucoup moins de différences (RMSE autour de 0.1 $\mu\text{g m}^{-3}$ et NME entre 3 et 7%), car on a plus de sections en tout équilibre comme dans la simulation de référence. Il est à noter aussi que la simulation **eqsam** a un impact assez important en été où les concentrations de nitrate sont aussi fortement modifiées, avec une NME de plus de 10%.

En hiver, les simulations portant sur les réactions hétérogènes **RH-N205** et **RH-jacob** présentent les plus grandes différences pour la RMSE (respectivement 0.8 et 0.9 $\mu\text{g m}^{-3}$) et la NME (respectivement 33 et 26%) pour toutes les simulations et pour les deux périodes confondues. En hiver, la simulation **aqueux-simple** a une RMSE de 0.4 $\mu\text{g m}^{-3}$ et une NME de 17% sur l'ammonium, ce qui la rend aussi importante que la simulation **dynamique** par exemple. Là encore, ce sont les modifications sur les concentrations de nitrate qui influencent l'ammonium, à travers le processus de condensation. Ces impacts sont donc indirects : en ayant plus de HNO_3 disponible, on obtient plus de nitrate, et donc plus d'ammonium (NMB de -25% en été et de -42% en hiver pour le nitrate, de -5% en été et de -25% en hiver pour l'ammonium).

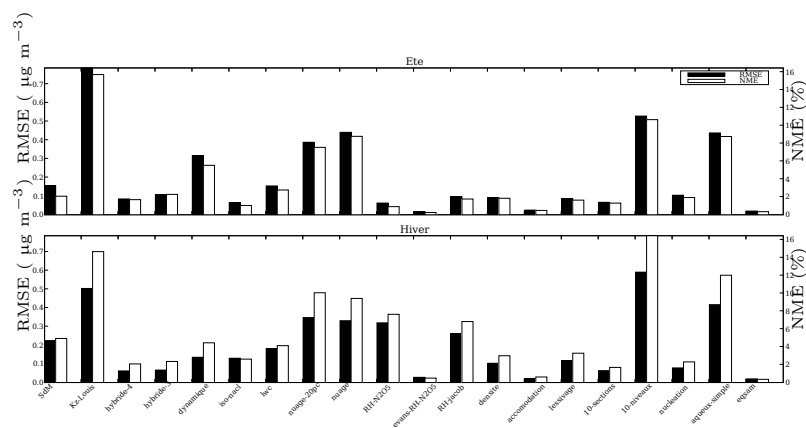
Chlore et sodium

Le chlore et le sodium présentent, à quelques détails près, les mêmes sensibilités, sauf pour la simulation **iso-nacl** qui n'impacte que le chlore (RMSE de 8 $\mu\text{g m}^{-3}$ environ, NME entre 25 et 35%). En effet, le sodium n'étant pas volatil, il n'est donc pas impacté. Dans la simulation de référence, le chlore et le sodium se neutralisent. En les incluant dans les calculs d'équilibre thermodynamique, le chlore s'évapore (la NMB étant de 17% en hiver et de 35% en été) et est remplacé par du nitrate qui condense pour neutraliser le sodium (les NMB pour le nitrate sont de -147% en été et de -93% en hiver). Du fait des ces modifications dans les équilibres, l'ammonium s'évapore plus en été (NMB de 13%) et condense plus en hiver (NMB de -10%).

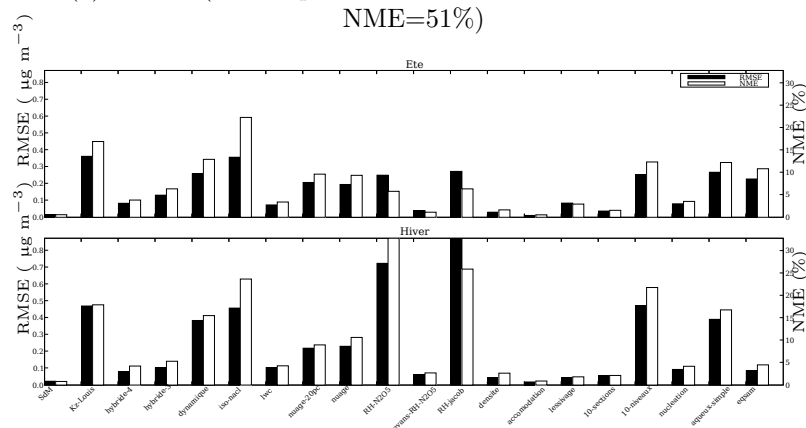
Les concentrations de chlore et de sodium sont très affectées en été par le calcul du coefficient K_z . La simulation **Kz-Louis** obtient une RMSE de plus de 4.6 $\mu\text{g m}^{-3}$ pour le chlore (ce qui est supérieur aux RMSE de comparaison aux observations, qui sont d'environ 4 $\mu\text{g m}^{-3}$, voir l'annexe B) et de plus de 3.3 $\mu\text{g m}^{-3}$ pour le sodium (de l'ordre des RMSE de comparaison aux observations). Les NME de cette même simulation pour les deux espèces sont d'environ 60%, ce qui est une forte valeur en comparaison des NME obtenues pour les autres espèces. En hiver, la simulation **Kz-Louis** a aussi un impact fort avec une RMSE de 3.4 $\mu\text{g m}^{-3}$ pour le chlore et de 2.4 $\mu\text{g m}^{-3}$ pour le sodium, ainsi que des NME de 33%. Les NME plus importantes pour le chlore et le sodium que pour les autres espèces peuvent être expliquées par :

- l'absence de conditions aux limites pour le sel de mer, qui en « injectant » de la matière compense les différences dues au K_z ;
- le fait que les différences créées par le changement de K_z sont compensées pour les autres inorganiques par les équilibres thermodynamiques.

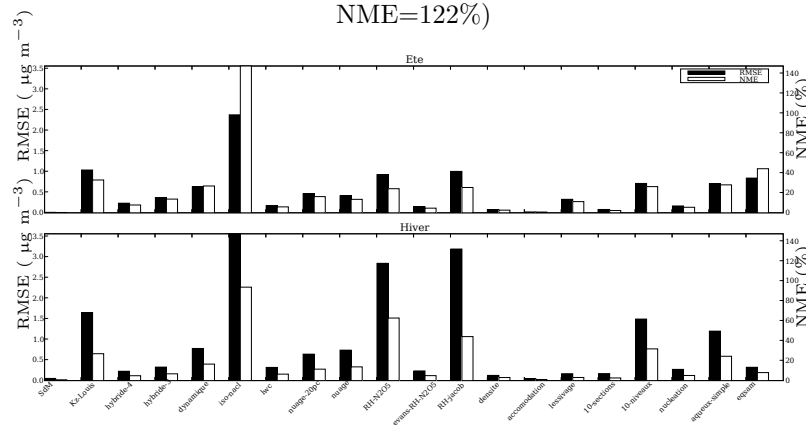
La simulation **10-niveaux** vient en second en été avec une RMSE de 2.7 $\mu\text{g m}^{-3}$ pour le chlore et de 1.9 $\mu\text{g m}^{-3}$ pour le sodium et des NME de 21%, tandis qu'en hiver



(a) Sulfate (statistiques sur 2001 avec EMEP : RMSE=1.7, NME=51%)



(b) Ammonium (statistiques sur 2001 avec EMEP : RMSE=3.1, NME=122%)



(c) Nitrate (statistiques sur 2001 avec EMEP : RMSE=1.3, NME=60%)

FIG. 4.7 – RMSE (noir) et MNE (blanc) en hiver et en été entre la référence et chaque simulation alternative au sol et sur tout le domaine pour le sulfate (a), l'ammonium (b) et le nitrate (c).

la RMSE est plus forte que pour la simulation **Kz-Louis** ($3.6 \mu\text{g m}^{-3}$ pour le chlore et $2.6 \mu\text{g m}^{-3}$ pour le sodium) et la NME légèrement plus faible (27%). Les NME pour cette simulation et pour les deux espèces sont entre 20 et 30%.

Les différences pour la simulation **SdM** sont aussi importantes, avec des RMSE entre 1.3 et $3.6 \mu\text{g m}^{-3}$ pour le chlore et entre 0.8 et $1.3 \mu\text{g m}^{-3}$ pour le sodium, et des NME entre 15 et 20%. Tenir compte des mécanismes directs de génération des sels de mer ajoute en effet une quantité importante de chlore (les concentrations sont de $4.6 \mu\text{g m}^{-3}$ en moyenne pour la référence sur tout le domaine, et de $4.8 \mu\text{g m}^{-3}$ en moyenne pour la simulation **SdM**) et de sodium (les concentrations sont de $3.3 \mu\text{g m}^{-3}$ en moyenne sur tout le domaine pour la référence, et de $3.4 \mu\text{g m}^{-3}$ en moyenne pour la simulation **SdM**) dans l'atmosphère.

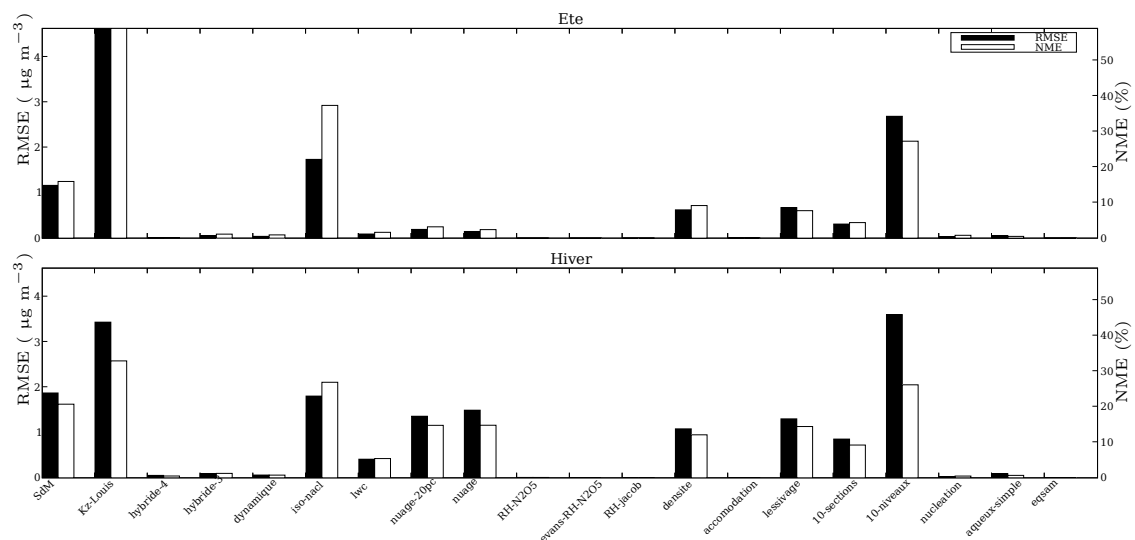
Les simulations ayant trait à l'appel au module aqueux (c'est-à-dire **lwc**, **nuage** et **nuage-20pc**) donnent pour le chlore et le sodium des différences non-négligeables en hiver, avec une RMSE pour la simulation **nuage** de $1.5 \mu\text{g m}^{-3}$ pour le chlore et de $1.1 \mu\text{g m}^{-3}$ pour le sodium, et des NME de 15%. Ces fortes différences ne peuvent s'expliquer qu'indirectement par les dépôts sec et humide. En effet, dans ces simulations le chlore ne participe pas aux équilibres thermodynamiques et ne devrait par conséquent ne pas être modifié par la condensation. De même le sodium n'étant pas volatil, il n'est ni modifié par le modèle de chimie aqueuse, ni par les équilibres thermodynamiques. Les changements dans la répartition spatiale de la chimie aqueuse impliquent des modifications dans la répartition en taille des aérosols, ce qui a un effet sur le dépôt (qui dépend du diamètre des particules et qui agit sur toutes les espèces).

On remarque que la simulation **densite** a un impact non négligeable sur le chlore et le sodium (RMSE entre 0.6 et $1.1 \mu\text{g m}^{-3}$ pour le chlore et entre 0.4 et $0.8 \mu\text{g m}^{-3}$ pour le sodium), cet impact étant plus grand que pour le sulfate, le nitrate ou l'ammonium (NME de plus de 10% alors qu'elles sont de moins de 5% pour les autres espèces inorganiques). Lorsque la densité ρ est plus élevée, le diamètre décroît selon $\rho^{1/3}$, la vitesse gravitationnelle v_g (équation 1.126) croît donc. Le lessivage humide et le dépôt sec sont augmentés, or les particules de fort diamètre sont sensibles à ces processus, et le sel de mer est essentiellement émis dans les sections de diamètres supérieurs à $2.5 \mu\text{m}$ (76% en moyenne).

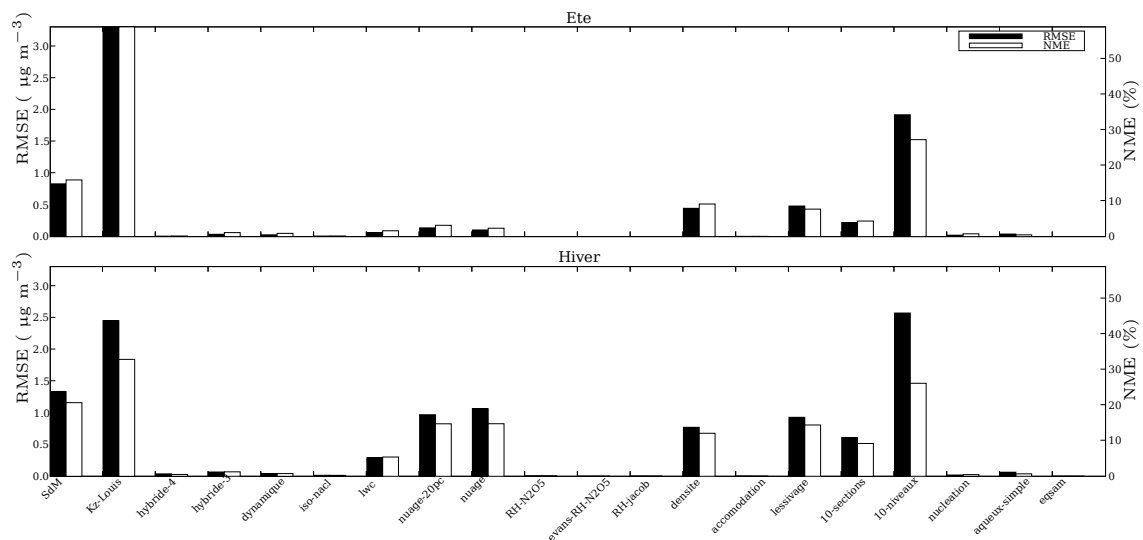
Il est à noter que la simulation **eqsam** ne donne aucune différence pour le chlore et le sodium car ceux-ci ne sont pas pris en compte lors des équilibres thermodynamiques (ni dans **ISORROPIA**, ni dans **EQSAM**).

Diamètre moyen en masse

Le diamètre moyen en masse est principalement impacté par les simulations **SdM** et **10-sections**. Pour la simulations **SdM**, la RMSE est de $0.6 \mu\text{m}$ en hiver et de $0.4 \mu\text{m}$ en été, et la NME est comprise entre 7 et 12%. La RMSE pour la simulation **10-sections** est d'environ $0.4 \mu\text{m}$ et la NME d'environ 10%. Ceci s'explique pour **SdM** par une répartition hétérogène sur les sections des modifications liées aux paramétrisations (ajout de masse de sel de mer dans les sections de grands diamètres, modification de la chimie aqueuse pour les aérosols activés au-dessus d'un certain diamètre). Les grandes différences obtenues pour la simulation **10-sections** peuvent résulter de la diffusion numérique à plusieurs niveaux : distribution des émissions et des conditions aux limites



(a) Chlore (statistiques sur 2001 avec Airbase : RMSE=3.5, NME=246%)



(b) Sodium (statistiques sur 2001 avec EMEP : RMSE=3.0, NME=153%)

FIG. 4.8 – RMSE (noir) et MNE (blanc) en hiver et en été entre la référence et chaque simulation alternative au sol et sur tout le domaine pour le chlore (a) et le sodium (b).

sur les sections du modèle, condensation (redistribution de la grille lagrangienne sur la grille eulérienne) et calcul discret du diamètre moyen. L'augmentation du nombre de sections a tendance à déplacer la masse vers de plus gros diamètres, car on a un $\bar{d}_{masse}$ égal à 3.2 μm et 3.3 μm respectivement en été et en hiver pour la simulation de référence, tandis qu'ils sont égaux à 3.6 μm et 3.8 μm pour la simulation **10-sections**. Cependant, ce diamètre moyen est situé dans la partie du spectre où la discrétisation est faible et l'impact pourrait être plus important si l'on considérait plus de sections dans cette gamme de diamètres.

Les simulations concernant la résolution de la condensation (**hybride-4**, **hybride-3** et **dynamique**) ont aussi un impact important sur le diamètre moyen en masse. Il est remarquable que les NME des simulations **hybride-3** et **dynamique** soient équivalentes (autour de 5%, tandis que la NME est d'environ 2-3% pour la simulation **hybride-4**), et que les RMSE de la simulation **hybride-3** (0.3 μm en hiver et plus 0.3 μm en été) soient légèrement supérieures aux RMSE obtenue avec la simulation **dynamique** (0.2 μm en hiver et moins 0.3 μm en été) montrant que l'effet principal se situe pour la résolution de la condensation sur les deux sections de plus fort diamètre.

On remarque aussi que les simulations ayant trait à la répartition spatiale de l'appel au module aqueux comme **nuage** a aussi un impact sur le diamètre moyen en masse (RMSE de 0.2 μm et NME de 3-4% en été et en hiver), ainsi que la simulation **aqueux-simple** (RMSE de 0.13 μm en été et de 0.17 μm en hiver et NME de 2-3%). Cette remarque motive d'autant plus les arguments cités plus haut : ces simulations modifient la répartition en taille des aérosols, et donc le dépôt.

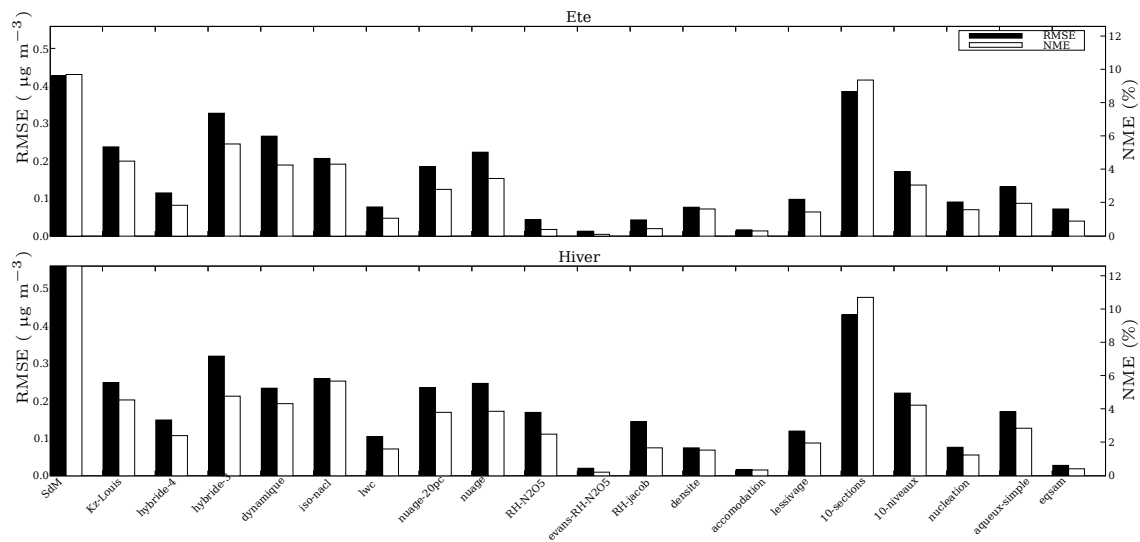
Diamètre moyen en nombre

Le diamètre moyen en nombre est beaucoup plus faible que le diamètre moyen en masse (nombre beaucoup plus important dans le mode de nucléation), les RMSE sont donc d'un ordre de grandeur moins grand que pour le diamètre moyen en masse. Le diamètre moyen en nombre est toutefois plus sensible, puisque les NME peuvent prendre des valeurs jusqu'à 70%.

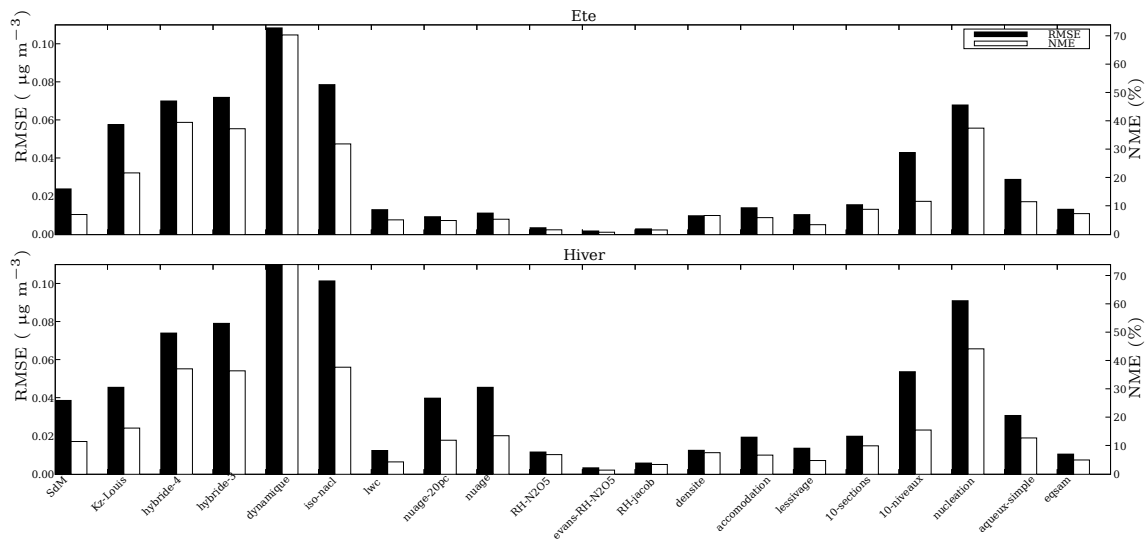
Les simulations ayant le plus fort impact sur le nombre sont celles qui concernent la résolution de la condensation (**hybride-4**, **hybride-3**, **dynamique** et **iso-nacl**) et la nucléation (plus importante en hiver avec une RMSE de 0.09 μm contre 0.07 μm en été). La nucléation diminue le $\bar{d}_{nombre}$ de 0.11 μm pour la simulation de référence en été et en hiver à 0.07 μm en été (ce qui correspond à une NMB de 37%) et à 0.05 μm en hiver (NMB de 44%) pour la simulation **nucléation**. La condensation n'influence, en théorie, pas le nombre. Cependant, la résolution à l'équilibre thermodynamique utilise un schéma de redistribution de l'aérosol « bulk » sur toutes les sections, alors que les sections dynamiques évoluent de manière lagrangienne et sont redistribuées sur les sections fixées pour le transport. C'est cette redistribution qui est la principale cause des différences sur le diamètre moyen en masse et en nombre.

4.3.2 Impacts sur la verticale

Les figures 4.10 et 4.11 montrent les impacts des différentes configurations sur le calcul respectivement de l'AOT et du SSA à 550 nm.



(a) $\bar{d}_{masse}$



(b) $\bar{d}_{nombre}$

FIG. 4.9 – RMSE (noir) et MNE (blanc) en hiver et en été entre la référence et chaque simulation alternative au sol et sur tout le domaine pour $\bar{d}_{masse}$ (a) et $\bar{d}_{nombre}$ (b).

On remarque que l'AOT est aussi sensible que certaines variables au sol étudiées dans le paragraphe précédent (NME entre 0 et 55%), tandis que le SSA est très peu sensible (NME inférieure à 2%). Le SSA étant la part de l'extinction attribuée à la diffusion, par rapport à l'absorption, c'est la partie imaginaire de l'indice qui est alors déterminant. Or, les tests présentés ici entraînent de grosses modifications essentiellement sur les inorganiques dont les indices ont une partie imaginaire assez faible, en comparaison d'autres espèces telles que le carbone suie ou les poussières. On a pu voir dans le chapitre 3 que la modélisation du mélange du carbone donnait une plus grande sensibilité sur le SSA. Un test intéressant pourrait alors être effectué avec un modèle considérant plusieurs familles d'aérosols (mélange externe). Le SSA serait aussi plus sensible sur des tests portant sur les émissions (de primaires) ou les conditions aux limites (où les poussières désertiques et le carbone issu des feux de biomasse sont importants).

Les deux simulations **Kz-Louis** et **10-niveaux** influencent la répartition verticale de tous les aérosols, et donc aussi du carbone. En effet, la NME pour le carbone sur tous les niveaux est de 16% en été et de 18% en hiver pour la simulation **Kz-Louis** et de 11% en été et de 15% en hiver pour la simulation **10-niveaux**, tandis que les NME ne dépassent pas 5% pour les autres simulations. Or, ceux-ci ont peu d'influence sur le SSA, ce qui tend à montrer que la somme sur la verticale, lors du calcul des paramètres optiques, tend à compenser les différences.

Pour l'AOT, la simulation **dynamique** est celle qui, en été, a la plus forte RMSE (0.13) et la plus forte NME (45%); en hiver elle présente la plus forte NME (53%) et la plus forte RMSE (0.13) après la simulation **iso-nacl** (0.18 de RMSE et 33% de NME). Les autres simulations ayant trait à la résolution de la condensation ont aussi un impact relativement important, puisque **hybride-3** a des RMSE d'environ 0.06 et une NME de 15% en été et de 22% en hiver. Ces simulations diminuent fortement la moyenne de l'AOT sur tout le domaine pour les deux périodes : l'AOT est de 0.14 pour **dynamique** et de 0.18 pour **hybride-3** en hiver (contre 0.22 pour la référence); tandis qu'en été la RMSE est de 0.19 pour **dynamique** et de 0.24 pour **hybride-3** (contre 0.28 pour la référence). Le SSA pour ces simulations est aussi fortement sensible relativement aux autres simulations, avec des RMSE de l'ordre de 0.015 et des NME entre 1.1 et 1.4% pour la simulation **dynamique**. La moyenne sur le domaine du SSA est légèrement diminuée pour cette même simulation, elle est 0.92 pour les deux périodes (contre 0.93 pour la référence). Les PM_{10} pour cette simulation sont plus faibles que pour la référence (NMB de 7% en été et de 6% en hiver sur tous les niveaux), ce qui explique les faibles valeurs pour l'AOT. La diminution de l'AOT en été est accentuée par le déplacement du diamètre moyen en masse vers les grands diamètres en été (sur tous les niveaux, le NMB pour le $\bar{d}_{masse}$ de la simulation **dynamique** par rapport à la référence est de -6% en été) d'après les remarques faites dans la section 4.2. En effet, comme le montre la figure 4.2, les pics de la fonction d'efficacité massique d'extinction à 550 nm se situent sur les petits diamètres (inférieurs à 1 μm). De même, la figure 4.3 montre que les pics pour la fonction d'efficacité massique d'absorption ont aussi lieu pour les petits diamètres, d'où une diminution du SSA.

En hiver, la simulation **iso-nacl** présente la plus forte RMSE (0.19) et une NME de 34%. En été, cette simulation a une moindre influence relativement aux autres simu-

lations, avec une RMSE de 0.06 et une NME de 11%. L'AOT est fortement augmentée dans cette simulation puisqu'elle est de 0.33 en hiver (réf. 0.22) et de 0.31 en été (réf. 0.28). Le SSA pour cette simulation est aussi sensible, avec une RMSE de 0.012 en été et de 0.020 en hiver, et des NME d'environ 1.5%. Les moyennes du SSA sur tout le domaine sont augmentées par rapport à la référence, elles sont de 0.94 environ en été et en hiver (réf. 0.93). Les concentrations de PM_{10} sont plus fortes en hiver (NMB de -12%), ce qui n'est pas vraiment le cas en été (NMB de -0.5%). Le diamètre moyen en masse est aussi plus petit pour **iso-nacl** que pour la référence du fait de la redistribution du chlore et du sodium après l'équilibre (NMB de 5% en été et de 7% en hiver pour cette simulation sur tous les niveaux confondus), ce qui correspond bien d'après l'argument présenté ci-dessus à une augmentation de l'AOT et à une augmentation du SSA. On peut remarquer que cette simulation diminue les concentrations de chlore (NMB de 49% en été et de 32% en hiver sur tous les niveaux) au profit des concentrations de nitrate (NMB de -114% en été et -170% en hiver sur tous les niveaux). La partie imaginaire de l'indice de réfraction est donc augmenté (voir le chapitre 3), et l'aérosol est donc plus absorbant. Le SSA devrait donc être inférieur à la simulation de référence, ce qui n'est pas le cas. Ceci montre que la différence dans la partie imaginaire de l'indice a une influence moindre sur les propriétés optiques que celle sur le diamètre moyen en masse.

La simulation **aqueux-simple** a aussi un impact important sur l'AOT avec une RMSE de 0.07 en été et en hiver, et des NME de 10 à 15% en été. Le résultat est une augmentation de l'AOT, qui passe en moyenne à 0.26 en hiver (réf. 0.22) et à 0.31 en été (réf. 0.28). Les concentrations de PM_{10} sont là-aussi plus fortes que pour la référence (NMB de -3.4% en été et de -7% en hiver, augmentant l'épaisseur optique. Le diamètre moyen en masse est aussi diminué (NMB de 5% en été et de 8% en hiver), ce qui est cohérent avec les arguments précédents. D'autres simulations ayant un impact équivalent voire supérieur à **aqueux-simple** sur la distribution en masse, comme la simulation **10-sections**, n'ont pas autant d'impact sur l'AOT car les concentrations moyennes de PM_{10} ont peu de biais (NMB de 0.48% en hiver et 1.8% en été sur tous les niveaux).

Les simulations modifiant spatialement le calcul de la chimie aqueuse, **nuage** et **nuage-20pc** ont aussi un impact important, spécialement en hiver. Ces simulations ont un fort impact sur les concentrations de toutes les espèces inorganiques d'après la section précédente, mais plus faible sur les diamètres moyens en masse et en nombre. Ces différences sont aussi bien horizontales, que verticales et temporelles. La figure 4.12 montre les cartes des différences avec la simulation de référence sur l'AOT avec la simulation **nuage** (à gauche) et la simulation **nuage-20pc** (à droite) sur toute la période hiver. On remarque que l'AOT issu de la simulation **nuage** est plus forte sur les régions du sud de l'Europe (de plus faibles précipitations) et plus faible sur le nord de l'Europe (régions de fortes précipitations), principalement sur un domaine recouvrant l'Allemagne, la Belgique et les Pays-Bas.

L'AOT montre une assez forte sensibilité à la simulation sans la réaction hétérogène avec N_2O_5 (**RH-N205**) en hiver, avec une RMSE de 0.07 et une NME de 16%. L'AOT est légèrement moins fort pour cette simulation (0.19 contre 0.22 pour la référence), les PM_{10} ayant de plus faibles concentrations (NMB de 8%).

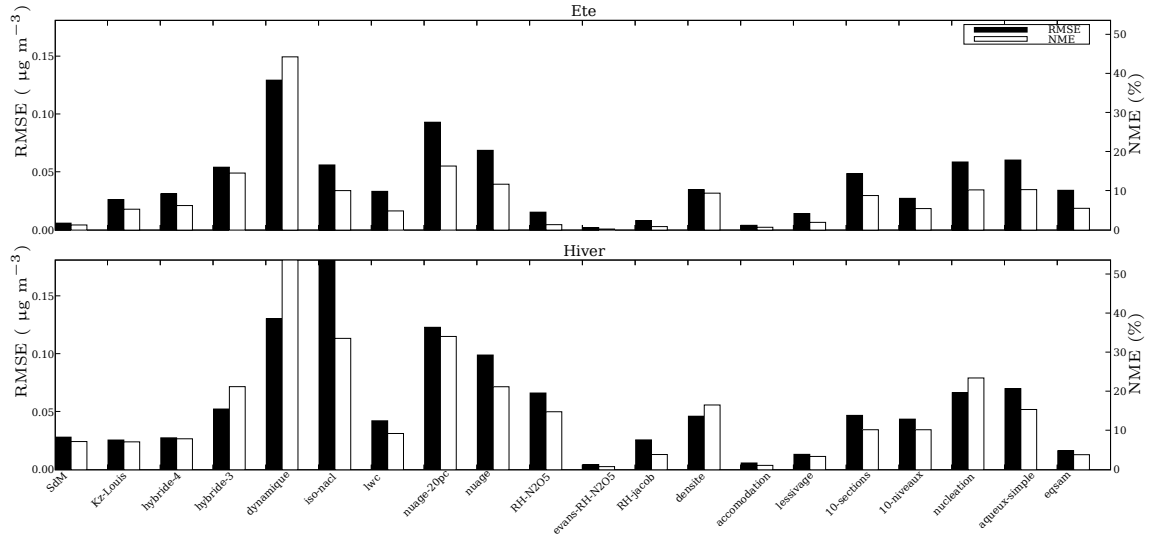


FIG. 4.10 – RMSE (noir) et NME (blanc) en hiver et en été entre la référence et chaque simulation alternative pour l'AOT à 550 nm.

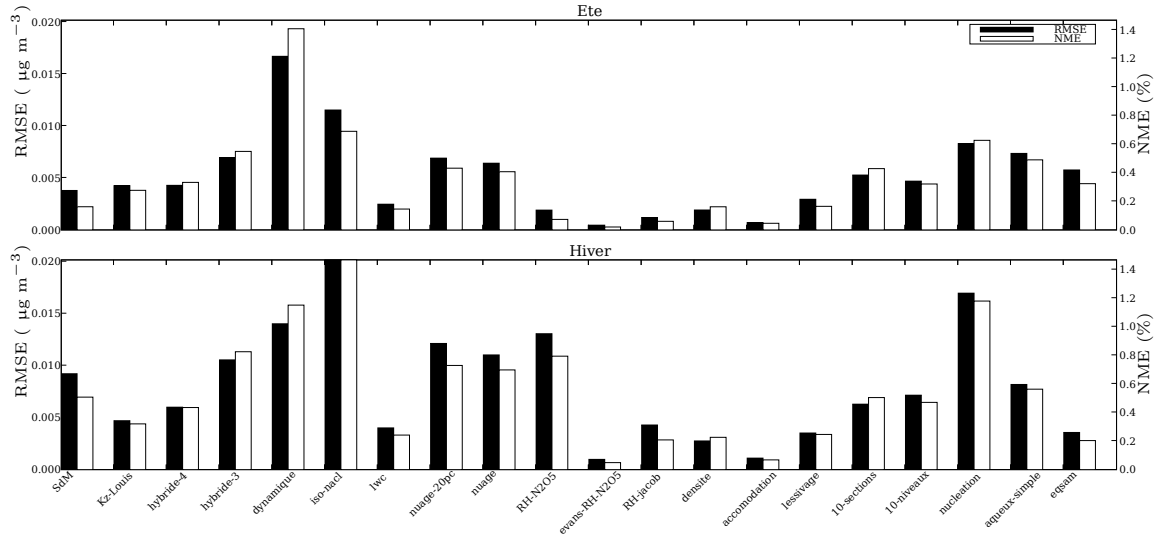


FIG. 4.11 – RMSE (noir) et NME (blanc) en hiver et en été entre la référence et chaque simulation alternative pour le SSA à 550 nm.

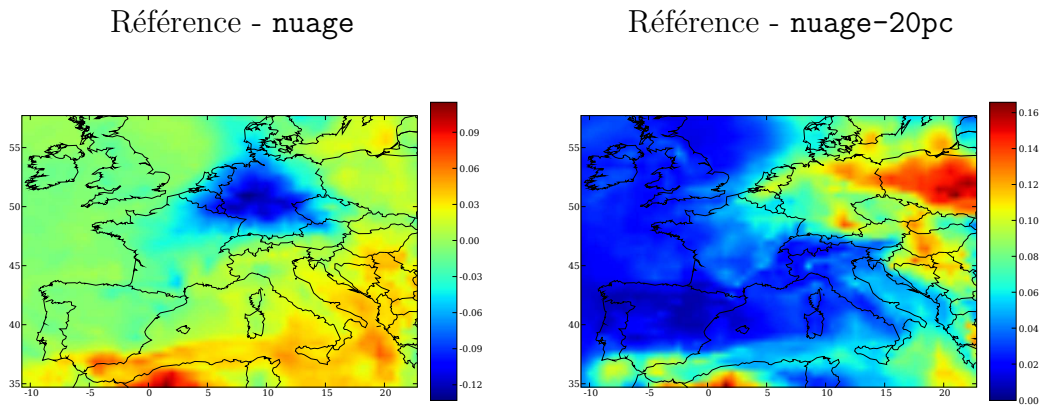


FIG. 4.12 – Carte des différences sur l’AOT à 550 nm entre la simulation de référence et la simulation **nuage** (à gauche), et la simulation **nuage-20pc** (à droite), sur toute la période hiver.

4.3.3 Récapitulatif

Les tests de sensibilité présentés ci-dessus ont montré parfois de grandes incertitudes liées aux paramétrisations utilisés. Les travaux futurs devront donc se concentrer sur certains aspects afin d’améliorer le modèle.

Pour les PM_{10} , les $PM_{2.5}$, et plus généralement pour toutes les espèces, on a vu que la paramétrisation du K_z avait une forte influence. Il conviendrait alors d’améliorer les paramétrisations en tenant compte de la convection ou des effets d’îlot urbain.

Ensuite, les paramétrisations pour la génération du sel de mer doivent aussi être améliorées afin de prendre en compte les mécanismes directs, qui ont une influence importante sur les concentration en sodium, en chlore, mais aussi en masse totale. On pourra aussi prendre en compte les sels de mer de petit diamètre, qui ne sont pas inclus dans le modèle.

Pour les simulations sur des périodes hivernales, l’indétermination des probabilités de réaction pour les réactions hétérogènes induit une forte incertitude sur les concentrations de nitrate, et par extension sur les concentrations de tous les inorganiques. Les travaux expérimentaux futurs sur ces réactions devront donc être suivis de près afin d’en tenir compte dans le modèle.

La chimie aqueuse peut aussi avoir de l’influence sur les inorganiques. La répartition spatiale des nuages est ainsi cruciale. Elle est difficile à déterminer du fait des incertitude sur les données météorologiques, ainsi que sur l’échelle à laquelle sont effectuées les simulations. Un modèle sous-maille de nuage pourra éventuellement être introduit dans le modèle.

Enfin, selon les applications, il convient d’employer les ressources nécessaires afin d’avoir une résolution fine sur certains paramètres. On a vu que le nombre de niveaux verticaux peut s’avérer important pour toutes les espèces. La résolution de la condensation par des méthodes dynamiques peut avoir beaucoup d’influence sur les paramètres

dépendant de la distribution en masse ou en nombre des aérosols (comme l'AOT). Enfin, on pourra envisager de considérer les aérosols en mélange externe, ce qui devrait améliorer la résolution des équilibres thermodynamiques, très sensibles à la prise en compte du chlore et du sodium par exemple.

4.4 Essais préliminaires de prévision d'ensemble

Dans ce paragraphe, on se propose de mettre en œuvre des méthodes simples de prévision d'ensemble pour les PM_{10} sur l'ensemble constitué des 20 simulations de l'étude de sensibilité.

Le principe est de pouvoir, à partir d'un ensemble de modèles, ou ensemble d'opportunité (*ensemble of opportunity*), d'améliorer la prévision faite par chacun de ces modèles séparément par une combinaison de ces modèles. Dans certaines méthodes, la combinaison peut être déterminée à partir des données disponibles au moment de la prévision (période d'apprentissage). Les méthodes de prévision d'ensemble sont évaluées *a posteriori*. La RMSE et la corrélation sont les critères utilisés pour évaluer un modèle par rapport à un autre.

4.4.1 Principe

On note $t = 1, 2, \dots, n$ l'ensemble des temps sur la période considérée. L'ensemble des stations du réseau de mesures considéré est $\mathcal{S} = \{1, \dots, S\}$. Les modèles de l'ensemble sont indicés par $i = 1, \dots, N$. Les observations de la station s au temps t sont notées y_t^s . La valeur de la prévision du modèle i au temps t pour la station s est notée $x_{i,t}^s$. Le vecteur de prédiction pour la station s au temps t est $\mathbf{x}_t^s = (x_{1,t}^s, \dots, x_{N,t}^s)$.

A chaque temps t , on cherche un vecteur $\mathbf{v}_t = (v_{1,t}, \dots, v_{N,t})$ formant une combinaison des N modèles. On peut éventuellement contraindre $\mathbf{v}_t$ (par exemple $\sum_{i=1}^N v_{i,t} = 1$, $v_{i,t} \geq 0$). La prévision fournie par cette combinaison à chacune des stations s est :

$$\hat{y}_t^s = \mathbf{v}_t \cdot \mathbf{x}_t^s = \sum_{i=1}^N v_{i,t} x_{i,t}^s \quad (4.7)$$

La qualité d'une combinaison de modèles sera évaluée sur le critère de la RMSE. On fait démarrer la période d'évaluation généralement à $t_0 = 1 + T_0$ (T_0 est la période d'apprentissage). Dans notre exemple, la période d'apprentissage sera de 5 jours. La RMSE d'une séquence $\mathbf{v}_1^n = (\mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_n)$ est :

$$RMSE_{t_0}(\mathbf{v}_1^n) = \sqrt{\frac{1}{\sum_{t=t_0}^n |\mathcal{S}_t|} \sum_{t=t_0}^n \sum_{s \in \mathcal{S}_t} (\mathbf{v}_t \cdot \mathbf{x}_t^s - y_t^s)^2} \quad (4.8)$$

Parmi les méthodes existantes en prévision d'ensemble (voir Mallet [2005], Mallet et al. [2007a]), on utilisera les approches suivantes :

1. *Best Model (BM)* : on choisit le meilleur modèle parmi les 20 modèles (au sens de la RMSE), c'est-à-dire le modèle solution de :

$$\min_{i=1,\dots,N} \text{RMSE}_{t_0}((i, \dots, i)) = \min_{i=1,\dots,N} \sqrt{\frac{1}{\sum_{t=t_0}^n |S_t|} \sum_{t=t_0}^n \sum_{s \in S_t} (x_{i,t}^s - y_t^s)^2}; \quad (4.9)$$

2. *Ensemble Mean (EM)* : moyenne des 20 modèles c'est-à-dire dont la RMSE est

$$\text{RMSE}_{t_0}^{\text{EM}} = \sqrt{\frac{1}{\sum_{t=t_0}^n |S_t|} \sum_{t=t_0}^n \sum_{s \in S_t} \sum_{i=1}^N (x_{i,t}^s - y_t^s)^2}; \quad (4.10)$$

3. *Ensemble Least Square (ELS)* : Meilleure combinaison constante des 20 simulations *a posteriori* au sens des moindres carrés, c'est-à-dire qui vérifie :

$$\inf_{\mathbf{u} \in \mathbb{R}^N} \text{RMSE}_{t_0}(\mathbf{u}, \dots, \mathbf{u}) = \inf_{\mathbf{u} \in \mathbb{R}^N} \sqrt{\frac{1}{\sum_{t=t_0}^n |S_t|} \sum_{t=t_0}^n \sum_{s \in S_t} (\mathbf{u} \cdot \mathbf{x}_t^s - y_t^s)^2}; \quad (4.11)$$

4. *Ensemble Least Square date (ELSd)* : Meilleure combinaison des 20 simulations *a posteriori* au sens des moindres carrés, les coefficients étant recalculés à chaque pas de temps. Cette combinaison vérifie donc :

$$\inf_{(\mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_N) \in \mathbb{R}^N} \text{RMSE}_{t_0}(\mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_N) = \sqrt{\frac{1}{\sum_{t=t_0}^n |S_t|} \sum_{t=t_0}^n \inf_{\mathbf{v}_t \in \mathbb{R}^N} \sum_{s \in S_t} (\mathbf{v}_t \cdot \mathbf{x}_t^s - y_t^s)^2}; \quad (4.12)$$

5. *ELSd5* : Meilleure combinaison des 20 simulations au sens des moindres carrés, les coefficients étant recalculés à chaque pas de temps à partir des résultats sur les 5 jours précédents ;
6. *Best Model Step avec x modèles (BMS-x)* : On prend pour le pas de temps suivant les x meilleurs modèle du pas de temps précédent ;
7. *Gradient Descent (GD)* : Les coefficients de la combinaison des 20 simulations sont déterminés par un algorithme de descente de gradient pour chaque station au cours de la période d'apprentissage (Cesa-Bianchi et al. [1996]) ;
8. *Ridge* : Les coefficients de la combinaison des 20 simulations sont déterminés par un algorithme de régression de Ridge (Cesa-Bianchi et Lugosi [2006]).

Il est à noter que les méthodes ELS et ELSd ne sont pas praticables en prévision, mais donnent une idée des meilleurs résultats qu'il est théoriquement possible d'obtenir avec des coefficients constants pour ELS, et des coefficients variant en temps pour ELSd.

4.4.2 Résultats

Les données horaires utilisées sont issues de Airbase et de la BDQA (voir l'annexe B), les statistiques se rapportent à ces stations. Les tableaux 4.4 et 4.5 donnent la RMSE et les corrélations en moyenne aux stations des base de données respectivement d'Airbase et de la BDQA pour les combinaisons des 21 simulations obtenues par différentes méthodes pour la période d'été. On remarque que la moyenne d'ensemble n'est pas meilleure que le meilleur modèle. Elle nécessite en effet des hypothèses très strictes sur l'ensemble (voir Delle Monache et Stull [2003]) qui ne sont pas vérifiées dans notre cas : il faut que l'ensemble permette d'approcher raisonnablement la véritable densité de probabilité des concentrations de sortie et que l'espérance de cette densité de probabilité soit proche de la vraie valeur.

Pour les comparaisons avec Airbase, on remarque que les méthodes utilisables en prévision permettent de diminuer significativement la RMSE (RMSE entre 16.0 et $19.9 \mu\text{g m}^{-3}$ pour ELSEd5, BMS-1, BMS-2, GD et Ridge contre $21.4 \mu\text{g m}^{-3}$ pour le meilleur modèle) et d'augmenter la corrélation de l'ensemble pour certaines (44% pour BMS-1, 45% pour BMS et 44% pour Ridge alors que la meilleure corrélation de l'ensemble est de 42%). La méthode BMS avec 2 modèles est la meilleure, avec une RMSE de $16.0 \mu\text{g m}^{-3}$, inférieure à l'indicateur ELS (RMSE de $17.3 \mu\text{g m}^{-3}$). On est toutefois encore loin des scores qu'il est théoriquement possible d'atteindre, puisque la méthode ELSD donne une RMSE de $13.8 \mu\text{g m}^{-3}$ et une corrélation de 64%).

Pour les comparaisons avec BDQA, les méthodes d'ensemble en prévision permettent aussi d'améliorer les scores (RMSE entre 12.5 et $15.4 \mu\text{g m}^{-3}$ pour ELSD5, BMS-1, BMS-2, GD et Ridge contre $15.4 \mu\text{g m}^{-3}$ aussi pour le meilleur modèle). la méthode BMS avec 2 modèles est encore la plus probante, avec une RMSE de $12.5 \mu\text{g m}^{-3}$ et une corrélation de 52% (alors que la plus haute corrélation de l'ensemble est de 46%). La méthode *Ridge* donne aussi de bons résultats, avec $13.2 \mu\text{g m}^{-3}$ de RMSE et une corrélation de 54%. Là encore la meilleure combinaison possible (ELSD), avec une RMSE inférieure à $10.0 \mu\text{g m}^{-3}$, n'est pas atteinte.

D'après le tableau B.2 de l'annexe B, on remarque que pour les trois réseaux de mesures, les simulations ont un biais négatif assez important (MFB entre -7 et -42%). Ce biais est très probablement dû aux faibles concentrations d'organiques simulées par le modèle, comme cela a été démontré précédemment au cours de cette thèse. L'arrivée des nouveaux modèles d'organiques devraient permettre de diminuer, voire de faire disparaître ce biais et ainsi d'améliorer la prévision d'ensemble.

De plus, l'étude de sensibilité porte uniquement sur le module d'aérosols (sauf pour Kz-Louis. Tester d'autres paramètres du modèle de chimie transport comme la météorologie, les constantes de cinétique de certaines réaction, etc.) devrait donner encore plus de variabilité à l'ensemble et ainsi pouvoir améliorer les scores de certaines méthodes. On pourra aussi éventuellement considérer d'autres modèles ayant différentes paramétrisations.

Méthode	RMSE	Corrélation
Ensemble	21.4-22.6	35-42%
BM	21.4	35%
EM	21.8	39%
ELS	17.3	43%
ELSd	13.8	64%
ELSd5	19.1	37%
BMS-1	16.2	44%
BMS-2	16.0	45%
GD	19.9	40%
Ridge	17.4	44%

TAB. 4.4 – RMSE et corrélations moyennes sur les PM_{10} aux stations de la base de données Airbase des prévisions d'ensemble obtenues par différentes méthodes pour la période d'été.

Méthode	RMSE	Corrélation
Ensemble	15.4-17.0	39-46%
BM	15.4	44%
EM	16.2	43%
ELS	12.9	51%
ELSd	9.4	74%
ELSd5	14.5	49%
BMS-1	12.8	52%
BMS-2	12.5	52%
GD	15.4	43%
Ridge	13.2	54%

TAB. 4.5 – RMSE et corrélations moyennes sur les PM_{10} aux stations de la base de données BDQA des prévisions d'ensemble obtenues par différentes méthodes pour la période d'été.

4.5 Conclusions

L'analyse menée a montré qu'il existe une forte sensibilité du modèle à certains paramètres de configuration.

- Les PM_{10} , indicateur souvent utilisé pour des comparaisons aux données, restent assez stables. Les paramètres qui modifient les concentrations de manière conséquentes sont ceux ayant trait à la dynamique verticale (paramétrisation de K_z , discrétisation verticale), aux émissions de sels de mer, aux équilibres thermodynamiques (prise en compte ou non du chlore et du sodium), à la chimie aqueuse et aux réactions hétérogènes (surtout en hiver pour la chimie aqueuse et les réactions hétérogènes).
- Il existe une forte incertitude sur la composition chimique et sur les paramètres optiques. En effet, les concentrations des espèces inorganiques sont dépendantes des équilibres thermodynamiques, eux-mêmes très sensibles aux changements dans la composition, ou dans leur résolution. Les paramètres optiques dépendent aussi bien de la composition chimique (qui peut être modifiée par de nombreux paramètres), que du diamètre de l'aérosol ou de leur nombre. Les modifications de la masse totale (PM_{10}) ont un effet sur l'épaisseur optique avant tout. On a vu aussi que le déplacement du nombre d'aérosols sur le spectre de diamètre pouvait avoir des effets importants sur les paramètres optiques, alors que les impacts sur la masse totale sont négligeables.
- Les deux modèles d'équilibre thermodynamique donnent des résultats relativement similaires.
- Le coefficient d'accommodation, choisi de manière arbitraire, semble avoir peu d'influence sur les résultats. L'influence de la constante choisie pour la densité n'est pas négligeable, mais l'incertitude est moins forte que sur d'autres paramètres testés.
- La chimie aqueuse joue aussi un rôle important, non seulement pour le sulfate, mais pour d'autres espèces comme le nitrate ou l'ammonium. Le module aqueux simplifié modifie de manière non négligeable les résultats, mais le seuil de déclenchement du module aqueux est important aussi pour la répartition horizontale des espèces.
- La résolution de la condensation/évaporation, si elle a peu d'impact sur la masse totale, se révèle source de grandes différences pour la composition chimique en espèces inorganiques, et en ce qui concerne les distributions en masse et en nombre.
- Les paramètres numériques comme le nombre de sections et le nombre de niveaux verticaux peuvent avoir aussi un impact important sur les résultats.

Cette étude nous a permis de vérifier que le modèle répondait bien selon des critères physiques aux différentes modifications dans la configuration. L'important était ici la quantification des incertitudes par rapport à la fois aux autres paramètres, aux concentrations moyennes, aux erreurs des modèles face aux observations et aux incertitudes des observations elles-mêmes. On a pu voir aussi la très forte non-linéarité des réponses du modèle aux modifications, due aux processus physiques et chimiques complexes impliquant les aérosols.

La prévision d'ensemble semble une voie prometteuse, car elle permet d'améliorer les statistiques de façon notable pour certaines méthodes. On pourrait ajouter, pour être plus complet, des simulations qui s'éloignent de la référence par plusieurs changements (croisés) de paramètres. En effet, on a vu que certaines modifications pouvaient aller dans le même sens et entraîner encore plus de différences, amplifiées peut être par la non-linéarité des processus.

Les méthodes de prévision d'ensemble sont meilleures si les simulations considérées balayent l'ensemble des valeurs observées. Cependant, dans notre cas, il existe un biais négatif sur les PM_{10} qui peut être attribué à plusieurs raisons : peu de composés organiques créés avec le modèle utilisé, absence d'un modèle de resuspension des poussières, etc.

Chapitre 5

Assimilation de données pour les aérosols

Nous avons vu dans les chapitres précédents les performances et les limites du modèle pour représenter les observations d'aérosols. Utiliser les observations afin de contraindre les approches de modélisation est une méthode courante en météorologie opérationnelle. Elle est aussi utilisée à présent pour les prévisions d'ozone : on parle usuellement d'assimilation de données (AD).

Il s'agit dans ce chapitre d'utiliser une méthode d'assimilation de données afin d'améliorer le modèle et de connaître l'impact de cette amélioration sur la prévision ou sur des analyses. On assimile ici sur une période les observations de PM_{10} du réseau de mesures BDQA sur la France par la méthode dite d'interpolation optimale. La comparaison avec d'autres bases de données (EMEP, AirBase) permet d'estimer si les scores sont améliorés. Puis, nous estimons l'impact de l'assimilation de données sur les statistiques de prévision. Une prévision avec assimilation en mode opérationnel sur une durée d'un mois permet de vérifier que les scores pour les prévisions à un ou deux jours sont bien améliorés sur la base de données BDQA utilisée pour l'assimilation et sur AirBase. Les résultats sont moins probants pour EMEP, la raison principale étant vraisemblablement les différences de type de stations entre BDQA et EMEP.

On tentera ensuite de déterminer plus précisément sur une période plus courte l'impact de l'assimilation en temps, en espace (les observations étant situées sur une partie restreinte du domaine de simulation) et sur les différentes espèces liées aux aérosols. Un premier test d'assimilation des PM_{10} ainsi que de deux gaz précurseurs des aérosols (NO_2 et SO_2) est aussi effectué.

Sommaire

5.1 Généralités	191
5.2 Méthode d'AD de PM_{10}	193

5.2.1	Formalisme mathématique	193
5.2.2	Redistribution	195
5.2.3	Méthode d'interpolation optimale	195
5.3	Validation croisée	195
5.3.1	Description des données	197
5.3.2	Description des simulations	198
5.3.3	AirBase	199
5.3.4	EMEP	203
5.3.5	Discussions autour de l'AOT	203
5.4	Prévision en mode opérationnel	204
5.4.1	Description des simulations	204
5.4.2	Résultats	207
5.4.3	Conclusion	208
5.5	Impacts de l'AD en temps et en espace	209
5.5.1	Description des simulations	209
5.5.2	Résultats	210
5.6	Assimilation de PM₁₀ et des gaz précurseurs (NO₂ et SO₂)	216
5.6.1	Description des simulations	216
5.6.2	Validation croisée - comparaison avec les simulations précé- dentes	216
5.7	Conclusion	217

5.1 Généralités

On dispose aujourd'hui de modèles, aussi bien en météorologie qu'en qualité de l'air, simulant assez bien la réalité physique de l'atmosphère. On sait toutefois, comme les chapitres précédents l'ont illustré pour les aérosols, qu'il existe de nombreuses sources d'incertitudes pouvant mener à des écarts importants avec l'état réel.

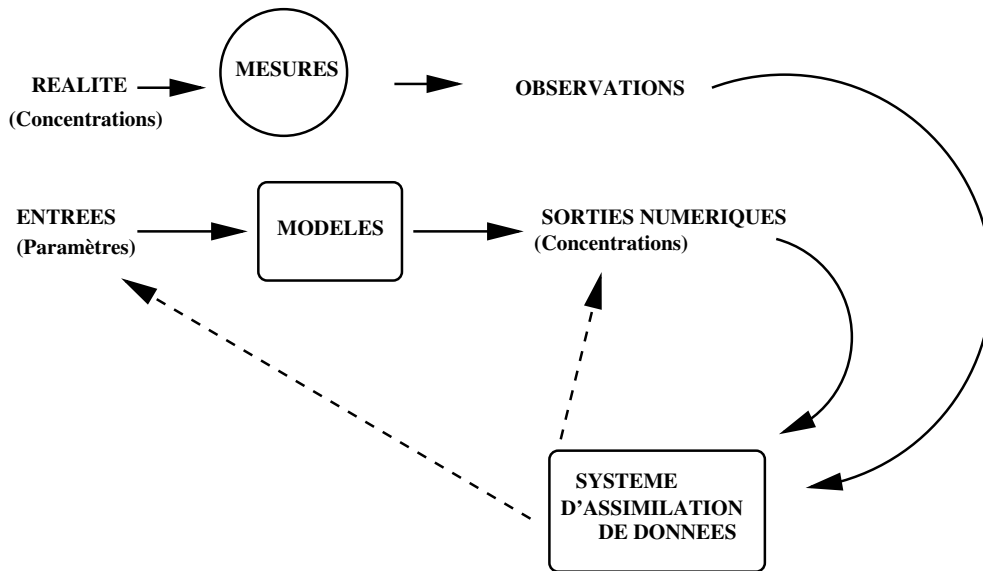


FIG. 5.1 – Schéma représentant le principe d'un système d'assimilation de données. A chaque pas de temps des observations, les sorties du modèle sont interpolées aux positions des observations. Les différences entre modèle et mesures déterminent alors des modifications sur l'état du modèle ou sur les entrées.

L'objectif de l'assimilation de données (AD dans la suite) consiste à utiliser des mesures de l'état que l'on cherche à décrire afin de réduire les incertitudes sur des données d'entrée des modèles comme les conditions initiales ou/et les conditions aux limites. Le schéma de la figure 5.1 montre le principe d'un système d'AD. Il est à noter que dans certaines applications (notamment pour la pollution atmosphérique), l'objectif de la modélisation peut être non pas la prévision d'un état mais directement l'estimation des flux d'émissions (par exemple dans un contexte de plafonnement des émissions). On est alors dans une problématique de *modélisation inverse* et l'utilisation du modèle que l'on a construit, en tant que tel, n'est pas suffisante.

L'AD est fondée sur de nombreuses théories, et plusieurs méthodes éprouvées existent. On citera les méthodes d'interpolation statistique (et notamment l'*interpolation optimale*), les méthodes variationnelles (*3D et 4D-Var*) et les méthodes séquentielles (*filtres de Kalman*). On citera, par exemple, comme référence Bouttier et Courtier [2001].

L'AD peut être appliquée avec différents objectifs :

- produire des analyses, c’est-à-dire calculer un champ qui s’approche au mieux de l’état réel tout au long de la simulation ;
- améliorer les conditions initiales afin d’améliorer la prévision. Ceci est crucial en météorologie, où le système dépend très fortement des conditions initiales (dynamique chaotique) ;
- identifier des paramètres incertains (modélisation inverse), comme par exemple les flux d’émissions.

L’AD est un domaine relativement récent pour la chimie atmosphérique (Austin [1992]; Fisher et Lary [1995]; Riishojgaard [1996] par exemple). De nombreuses études existent cependant pour certains gaz et pour des mesures de natures diverses (terrestres, aéroportées, satellitaires). Jeuken et al. [1999]; Planet [1984] ont assimilé des colonnes d’ozone avec une approche de type interpolation optimale et Riishojgaard [1996] avec l’approche 4D-Var. On citera Levelt et al. [1998] pour l’assimilation des profils d’ozone et le modèle Mozart pour les profils de monoxyde de carbone. Blond [2002] présente un travail sur l’assimilation des données terrestres d’ozone et de dioxyde d’azote avec des méthodes relevant de la géostatistique. Enfin, Elbern et al. [1997]; Elbern et Schmidt [2001]; Elbern et al. [2000]; Elbern et Schmidt [1999]; Segers [2002] présentent de nombreuses études d’assimilation de données terrestres avec une approche 4D-Var.

Les mesures d’aérosols sont rarement les variables du modèle lui-même (qui, pour un modèle résolu en taille donne la répartition des espèces chimiques dans une certaine classe de taille). Elles sont souvent agrégées (PM_{10} , $PM_{2.5}$) ou de nature optique (AOT et lidar, voir le chapitre 3). Il est alors plus complexe d’assimiler ces données. Dans l’exemple de POLYPHEMUS, on dépend, de plus, de modèles de thermodynamique. Il n’existe à ce jour pas de modèle adjoint pour notre modèle d’aérosols : d’une part les seuils imposés dans ISORROPIA (modèle discontinu du fait des transitions de phase) posent un problème théorique (définition de la dérivée aux points de discontinuité), d’autre part le code d’ISORROPIA n’a pas été écrit de façon à être différencié automatiquement (et dans la pratique cela s’avère difficile). Une approche variationnelle n’est donc pas envisageable pour l’instant.

On utilise dans la suite de ce chapitre une méthode simple pour l’assimilation des données de PM_{10} : l’interpolation optimale. Cette méthode est utilisée dans des cas d’assimilation de données optiques comme l’AOT dans Generoso et al. [2007] et Collins et al. [2001]. D’autres méthodes commencent à être envisagées comme la méthode 1D-Var (Huneeus [2007]) ou 4D-Var dans Benedetti et Fisher [2007], mais à ce jour pour des modèles d’aérosols simplifiés.

L’objectif de cette partie est d’esquisser des réponses aux questions suivantes :

1. Assimiler les PM_{10} horaires sur l’Europe améliore-t-il la prévision ? Si oui, à quelle échéance ?
2. L’analyse produite par l’assimilation des PM_{10} sur un sous-domaine européen (ici, la France) induit-elle des améliorations sur le reste du domaine ?
3. L’analyse produite par l’assimilation des PM_{10} améliore-t-elle la composition chi-

mique calculée de l'aérosol ? Ne faut-il aussi pas tenir compte des gaz précurseurs des aérosols ?

4. L'analyse produite par l'assimilation des PM_{10} au sol améliore-t-elle le calcul de l'épaisseur optique, quantité intégrée sur la verticale ?

La première question n'a pas de réponse évidente. D'une part, les équilibres thermodynamiques que le modèle résout avec la phase gazeuse peuvent annihiler les effets de la correction par assimilation si les concentrations gazeuses ne sont pas elles-mêmes corrigées. D'autre part, l'échelle de temps à laquelle on assimile (ici, horaire) n'est peut-être pas assez fine pour l'échelle spatiale (domaine sur l'Europe). Du fait de leur temps de résidence atmosphérique relativement faible, les particules sont connues pour avoir un impact en général régional (hormis l'introduction de particules au-dessus de la troposphère lors d'éruptions volcaniques) : assimiler les PM sans corriger les sources, par exemple, peut avoir peu d'effets. De plus, la correction apportée à un endroit de l'Europe va-t-elle être répercutée à un autre endroit ?

La deuxième question pose, quant à elle, des questions de dynamique. En effet, il s'agit de savoir si l'amélioration du champ sur une partie du domaine (où il y a beaucoup de mesures) peut améliorer la simulation du champ dans les zones du domaine où le vent entraîne majoritairement les masses d'air. Cela peut être important pour des régions où peu de données sont disponibles pour l'assimilation. Le choix du paramètre d'échelle L (voir l'équation 5.1) est aussi important, car celui-ci fixe la distance à laquelle les stations de mesures ont de l'influence sur l'AD.

La troisième question est relative aux effets de l'assimilation sur la chimie. En effet, assimiler une masse totale apporte une information grossière sur le plan chimique ; on ne peut *a priori* pas espérer améliorer la composition chimique de l'aérosol, à moins d'avoir des erreurs proportionnellement identiques sur toutes les espèces.

Enfin, la dernière question est étroitement liée aux effets conjoints de la dynamique et de la chimie. Il s'agit de savoir si l'amélioration de la condition au sol entraîne, du fait de la turbulence verticale, une amélioration des profils sur la verticale.

5.2 Méthode d'AD de PM_{10}

Dans cette section, on rappelle tout d'abord brièvement le formalisme mathématique nécessaire à la description des méthodes statistiques utilisées en AD en général et pour la méthode utilisée ici en particulier. On présentera ensuite la manière dont la méthode est appliquée au modèle d'aérosol pour les observations de PM_{10} . Enfin, on décrira la méthode d'*interpolation optimale* utilisée pour l'assimilation.

5.2.1 Formalisme mathématique

On appelle *analyse* l'estimation de l'état réel de l'atmosphère suite à la prise en compte des observations. Afin de formaliser mathématiquement le problème d'analyse, on définit classiquement les objets suivants :

- le *vecteur d'état* $\mathbf{x}$ comprend les variables représentant l'état de l'atmosphère. On distinguera $\mathbf{x}_t$ qui est la meilleure représentation, non disponible, de l'état réel

(ou *true* en anglais), $\mathbf{x}_b$ pour l'ébauche avant analyse (ou *background* en anglais) et $\mathbf{x}_a$ pour l'état analysé ;

- le *vecteur d'observation* est noté $\mathbf{y}$;
- l'*opérateur d'observation*, permettant de comparer le vecteur d'état $\mathbf{x}$ au vecteur d'observation $\mathbf{y}$, est noté $\mathbf{H}$. Cet opérateur génère les valeurs $\mathbf{H}(\mathbf{x})$ que les observations prendraient si elles-mêmes et le vecteur d'état étaient parfaits. En pratique, $\mathbf{H}$ est un ensemble d'opérateurs d'interpolation de la grille du modèle vers la localisation des observations.

Pour représenter le fait qu'il existe des incertitudes dans les champs d'ébauche, les observations et l'analyse, on considère les erreurs qu'ils forment par rapport à la réalité. On associe à ces erreurs une densité de probabilité ou PDF (*Probability Density Function*). Les erreurs sont alors modélisées de la manière suivante :

- les *erreurs d'ébauche* : $\varepsilon_b = \mathbf{x}_b - \mathbf{x}_t$, de moyenne $\overline{\varepsilon_b}$ et de matrice de covariance $\mathbf{B} = \overline{(\varepsilon_b - \overline{\varepsilon_b})(\varepsilon_b - \overline{\varepsilon_b})^T}$;
- les *erreurs d'observation* : $\varepsilon_o = \mathbf{y} - \mathbf{H}(\mathbf{x})$, de moyenne $\overline{\varepsilon_o}$ et de matrice de covariance $\mathbf{R} = \overline{(\varepsilon_o - \overline{\varepsilon_o})(\varepsilon_o - \overline{\varepsilon_o})^T}$;
- les *erreurs d'analyse* : $\varepsilon_a = \mathbf{x}_a - \mathbf{x}_t$, de moyenne $\overline{\varepsilon_a}$. Une mesure $\overline{\|\varepsilon_a - \overline{\varepsilon_a}\|_2}$ de ces erreurs est donnée par la trace de la matrice de covariance d'erreur pour l'analyse.

La spécification des matrices de covariances d'erreur d'ébauche et d'observation est cruciale pour la qualité de l'analyse, car ces matrices vont déterminer la valeur de la correction apportée au champ d'ébauche pour coïncider avec les observations. Les paramètres essentiels sont les variances (termes diagonaux), mais les covariances sont aussi importantes car elles spécifient comment les informations observées vont être interpolées dans l'espace du modèle si les observations ne sont pas situées sur les points de grille du domaine.

Les variances pour l'erreur d'observation peuvent être quantifiées selon les caractéristiques connues de l'instrument utilisé. Les covariances pour les observations peuvent être mises à zéro si l'on considère un réseau d'instruments indépendants. Ce ne sera plus vrai si l'on considère un jeu d'observations mesurées par la même plateforme (mesures par radiosondage, aéroportées ou satellitaires).

Une première estimation des variances pour les erreurs d'ébauche peut être obtenue en prenant une fraction arbitraire de la variance climatologique du champ lui-même. On peut aussi prendre une estimation de l'erreur que le modèle peut avoir par rapport aux observations, autrement dit une quantité pour $\mathbf{y} - \mathbf{H}(\mathbf{x}_b)$ (connaissance que l'on a de l'incertitude du modèle). Des méthodes plus complexes, comme la méthode d'Hollingworth-Lonnberg, existent (Daley [1991]).

La matrice $\mathbf{B}$ est difficile à spécifier explicitement. On a alors besoin de définir une méthode pour représenter les covariances entre les points de grille du modèle. Une méthode classique est celle de Balgovich, où l'on considère que la covariance entre deux points est fonction de la distance r qui les sépare :

$$f(r) = \left(1 + \frac{r}{L} \exp\left(-\frac{r}{L}\right)\right) \times v, \quad (5.1)$$

avec L un rayon d'influence homogène à une distance et v l'estimation de la variance.

5.2.2 Redistribution

Dans notre cas, les vecteurs d'état et d'observation seront les PM_{10} , respectivement aux points de grille du modèle et mesurés. Dans ce chapitre, nous assimilerons les PM_{10} d'observations au sol. L'état contrôlé du modèle sera donc les concentrations en PM_{10} du premier niveau sur tout le domaine horizontal. Les PM_{10} aux points de grille du modèle sont calculés en sommant les variables aérosol du modèle, c'est-à-dire les concentrations sur toutes les sections et toutes les espèces chimiques. On pourra toutefois ne pas redistribuer la modification due à l'AD sur toutes les espèces, mais seulement sur une partie d'entre elles. Cela revient à supposer que les incertitudes liées au modèle sont portées par ces espèces.

Après assimilation, les PM_{10} analysés sont reportés sur les variables du modèle en suivant les proportions initiales entre espèces et sections de l'ébauche.

Si on appelle $(PM_{10})^b$ et $(PM_{10})^a$ les PM_{10} pour l'ébauche et l'analyse, et $(P_i^j)^b$ et $(P_i^j)^a$ la concentrations de l'espèce chimique j dans la section i pour l'ébauche et l'analyse, on a alors :

$$(P_i^j)^a = (PM_{10})^a \times \frac{(P_i^j)^b}{(PM_{10})^b}. \quad (5.2)$$

Ceci revient donc à considérer que la composition chimique relative et la distribution en taille des aérosols sont bien représentées par le modèle.

La figure 5.2 résume le principe de la méthode.

5.2.3 Méthode d'interpolation optimale

On cherche le meilleur estimateur au sens des moindres carrés $\mathbf{x}_a$, solution du problème de minimisation

$$\mathbf{x}_a = \text{Argmin } \mathcal{J} \quad (5.3)$$

où $\mathcal{J}$ est la fonctionnelle

$$\mathcal{J}(\mathbf{x}) = (\mathbf{x} - \mathbf{x}_b)^T \mathbf{B}^{-1} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_b) + (\mathbf{y} - \mathbf{H}[\mathbf{x}_b])^T \mathbf{R}^{-1} (\mathbf{y} - \mathbf{H}[\mathbf{x}_b]). \quad (5.4)$$

$\mathbf{x}_a$ est donné par les équations :

$$\mathbf{x}_a = \mathbf{x}_b + \mathbf{K} (\mathbf{y} - \mathbf{H}(\mathbf{x}_b)) \quad (5.5)$$

$$\mathbf{K} = \mathbf{B}\mathbf{H}^T (\mathbf{H}\mathbf{B}\mathbf{H}^T + \mathbf{R})^{-1} \quad (5.6)$$

où $\mathbf{K}$ est appelée la matrice de gain.

5.3 Validation croisée

Dans cette section, on se propose d'estimer l'amélioration due à l'assimilation des données BDQA sur la France sur les scores (capacité du modèle à reproduire les observations) calculés avec d'autres bases de données. On estimera ainsi les scores pour

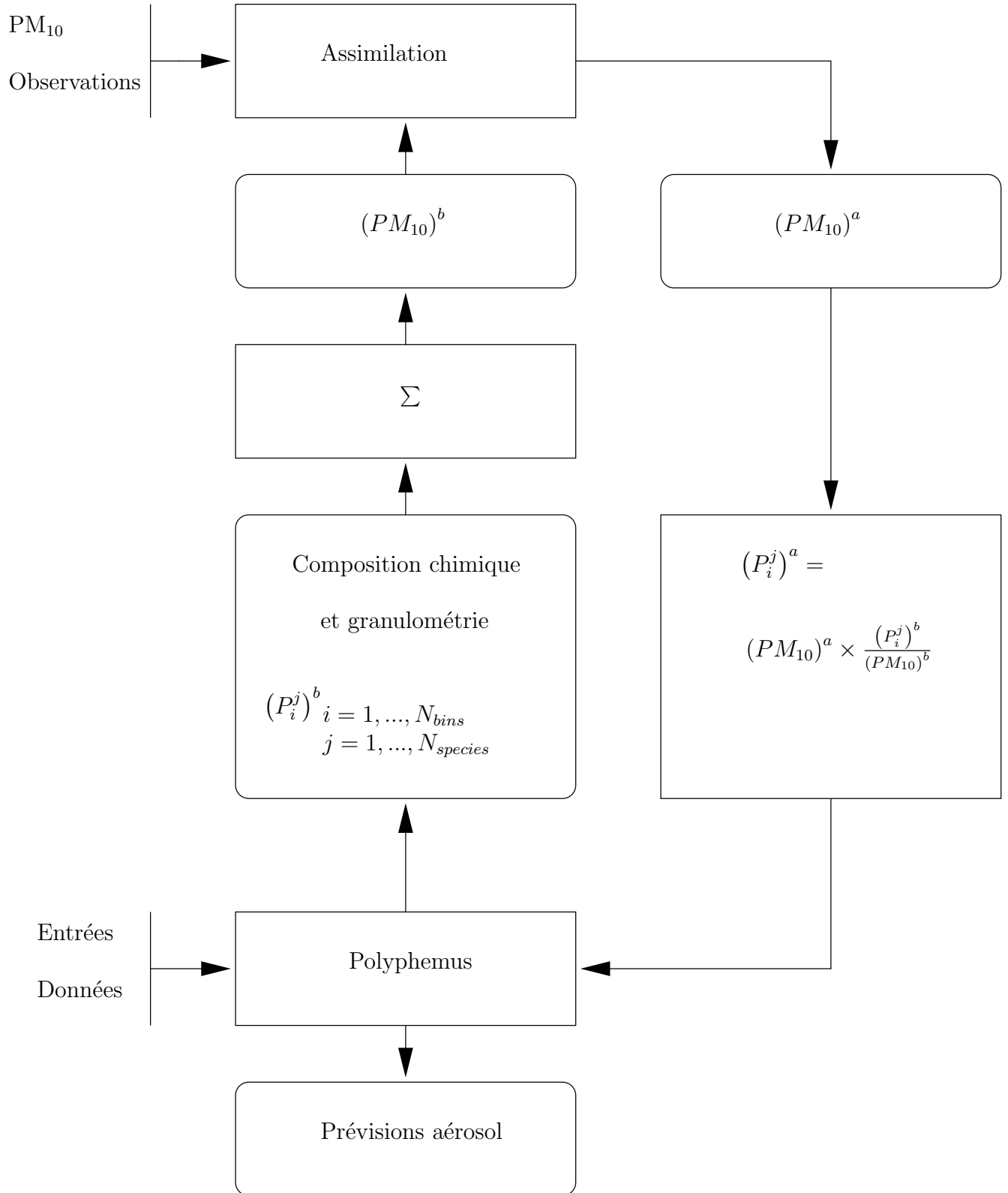


FIG. 5.2 – Système d'assimilation de données de PM₁₀.

les PM_{10} et les autres espèces relatives aux aérosols en utilisant les bases de données AirBase et BDQA. On étudiera l'analyse (résultats corrigés suite à l'assimilation, point A_{t+1} de la figure 5.3) et la prévision à une heure (prévision du modèle avec pour condition initiale l'analyse A_t , point F_{t+1} de la figure 5.3). On discutera ensuite de l'effet de l'assimilation des PM_{10} au sol sur l'AOT.

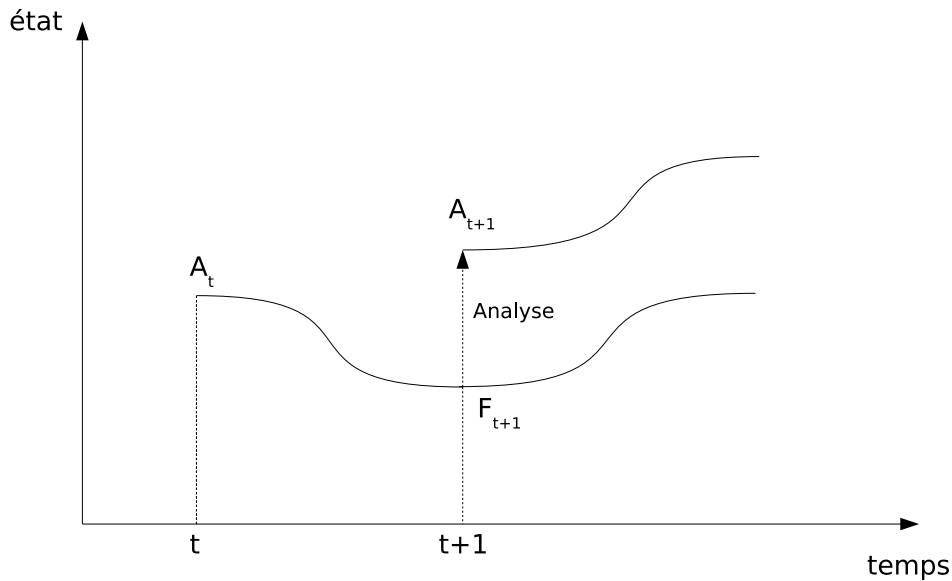


FIG. 5.3 – Principe d'une méthode séquentielle (ici, l'interpolation optimale). Les points A_t représentent l'analyse, le point F la prévision par le modèle. Les temps t et $t + 1$ sont des temps d'observation.

5.3.1 Description des données

Les données assimilées sont les stations de la BDQA, base de données décrite dans l'annexe B.2. On ne filtre toutefois pas les stations de la même façon que dans cette annexe. En effet, on garde dans la liste, avec les stations de fond, les stations urbaines et périurbaines. Celles-ci peuvent être représentatives d'une partie de la maille, et c'est le processus d'assimilation, en moyennant sur le rayon d'influence supposé de chaque station, qui gèrera les trop fortes valeurs. On écarte toutefois encore les stations de type industrielle et de trafic, celles-ci étant irréalistes à l'échelle de la simulation, et pouvant, par leur très fortes valeurs, induire des biais trop importants.

La figure 5.4 montre la localisation des 171 stations BDQA utilisées, les 39 stations de fond parmi ces stations sont notées par un triangle rouge.

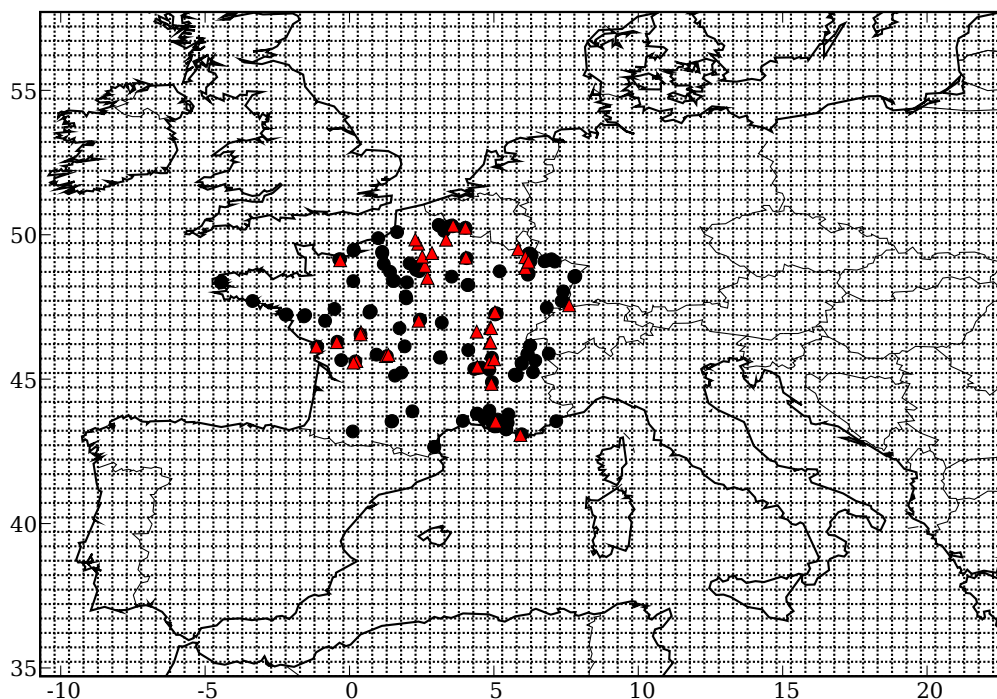


FIG. 5.4 – Localisation des stations BDQA utilisées pour l’assimilation de données de PM_{10} . Les stations de fond sont localisées par un triangle rouge, les autres par un point noir. La grille du modèle est également représentée.

5.3.2 Description des simulations

La configuration utilisée pour les simulations est celle de la simulation européenne de référence décrite dans la section 2.1 et dans l’annexe B pour le mois de janvier 2001.

On effectue une simulation sans AD et une simulation avec AD de PM_{10} de la BDQA sur tout le mois de janvier. Le tableau 5.1 résume les différentes simulations et les sorties utilisées pour les comparaisons aux données.

Les statistiques présentées dans le reste de cette section comparent les données horaires aux résultats de la simulation sans AD (*Modèle*) ainsi que de l’analyse (*Analyse*) et de la prévision à 1 heure (*Previ-1h*) pour la simulation avec AD.

Pour l’assimilation, les variances d’erreurs sont fixées de la manière suivante :

Simulation	Données	Espèces assimilées	Période d'assimilation	Sorties
Sans AD	-	-	-	Modèle
Avec AD	BDQA (toutes stations)	PM ₁₀	01-01 au 31-01-2001	Analyse Previ-1h

TAB. 5.1 – Description des simulations effectuées sur l'Europe pour la période du 01-01-2001 au 31-01-2001 et des sorties utilisées pour la comparaison aux données.

- la variance de l'ébauche est fixée à $9 \mu\text{g}^2 (\text{m}^{-3})^2$, celle-ci étant inférieure toutefois au carré de la plus petite des RMSE observées dans l'annexe B ;
- la variance pour les observations est fixée à $0.5 \mu\text{g}^2 (\text{m}^{-3})^2$.

Il est à noter que la variance d'erreur des observations est petite par rapport aux autres et par rapport à l'incertitude sur les observations (qui est de $5 \mu\text{g m}^{-3}$ pour le TEOM). On fait ici fortement confiance aux observations car on souhaite connaître le potentiel des modifications par le processus d'assimilation.

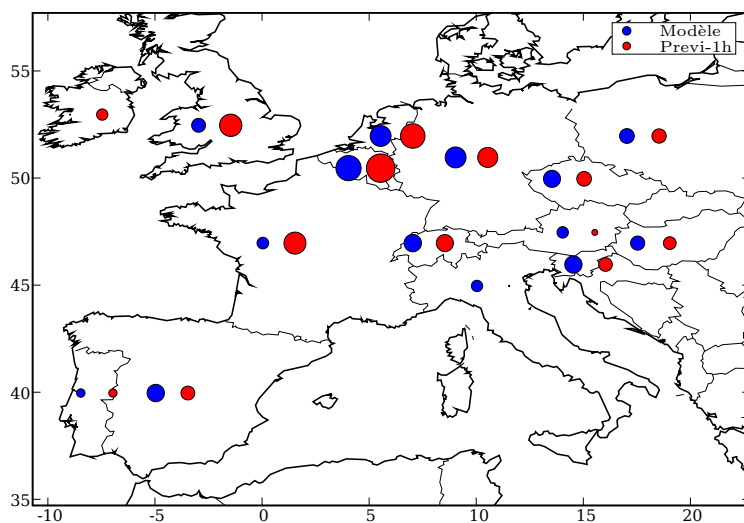
On utilise la méthode de Balgovind afin de représenter les covariances horizontales pour l'ébauche, la longueur L étant égale à la largeur de 2 mailles (soit environ 100 km).

5.3.3 AirBase

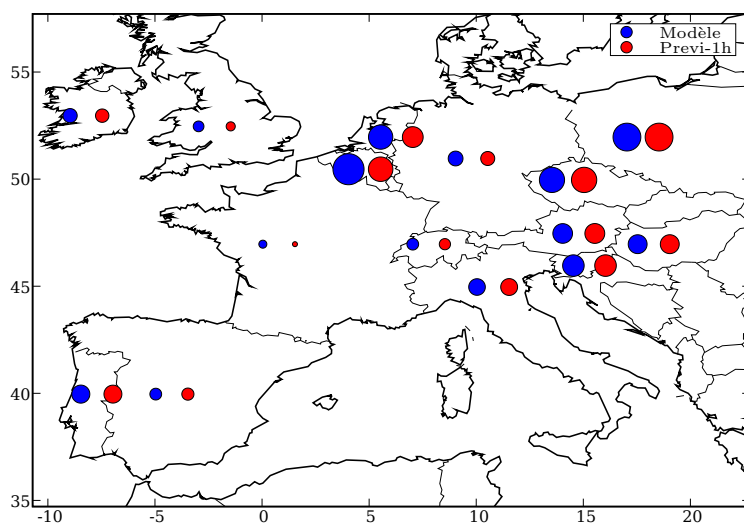
Dans cette partie on présente les statistiques comparant les simulations aux données d'AirBase (voir l'annexe B). Le nombre de stations de cette base de données permet de faire des statistiques par pays pour les PM₁₀, présentées dans le tableau 5.2. La figure 5.5 représente les RMSE et les corrélations par un cercle de diamètre proportionnel à l'indicateur statistique envisagé. On remarque que globalement il y a une amélioration dans les statistiques pour les PM₁₀ : la RMSE passe de 21.4 à 19.3 $\mu\text{g m}^{-3}$ pour l'analyse, la corrélation augmente de 51.1% à 58.9%, la MFE décroît de 57.2% à 52.6% et la MFB passe de -35.5% à -31.5%. Globalement, bien que l'analyse soit légèrement meilleure, la prévision à 1 heure obtient des scores comparables à l'analyse, bien meilleurs que le modèle, avec une MFE et une MFB plus faibles que pour l'analyse.

Les statistiques sur la France sont nettement améliorées, ce qui est en partie dû aux recoupement entre la BDQA et AirBase. Les pays limitrophes ou proches du nord de l'Europe voient leurs statistiques améliorées, comme la Belgique, la Suisse, l'Allemagne (bien que la corrélation soit détériorée), la Grande-Bretagne, l'Irlande ou les Pays-Bas. Les pays relativement éloignés comme le Portugal, la Pologne ou la Slovaquie ont des statistiques équivalentes. Par contre, les statistiques pour l'Espagne et l'Italie sont détériorées. On verra dans la section 5.5 que c'est dans ces deux pays que les simulations avec et sans assimilation sont les plus différentes (à l'exception, logiquement, de la France). On peut alors se poser la question de la distance à laquelle les stations du sud de la France sont représentatives dans les directions de l'Italie et de l'Espagne. En effet, les Alpes et les Pyrénées peuvent constituer des barrières fortes pour les aérosols au sol, dont le modèle avec assimilation ne tient pas compte du fait d'une surestimation de L .

Le tableau 5.3 montre que l'assimilation a aussi amélioré les scores pour les $\text{PM}_{2.5}$, ce qui peut indiquer que la répartition *a priori* sur les sections du modèle est relativement fiable. Par contre, les statistiques pour la composition chimique des aérosols sont détériorées. Le nombre de stations mesurant ces espèces est bien inférieur au nombre de stations mesurant les PM_{10} , et il est donc difficile de pouvoir conclure. Cela montre la nécessité d'avoir un plus grand nombre de mesures chimiques pour une méthode d'interpolation optimale. On pourrait alors contraindre la répartition sur les espèces faite après assimilation, qui est constante dans notre cas.



(a) Corrélations



(b) RMSE

FIG. 5.5 – Carte des corrélations (a) et des RMSE (b) par pays entre la simulation et les observations d’AirBase pour le modèle (points bleus) et pour la prévision à 1 heure (points rouges). Le diamètre des cercle est proportionnel à la statistique.

Stat	Pays	AT	BE	CH	CZ	DE	ES	FR	GB	IE	IT	NL	PL	PT	SI	SK	Total
# Stations		12	17	12	45	161	18	120	49	2	17	14	27	5	1	3	503
RMSE ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Modèle	27.6	43.6	16.4	35.3	20.7	16.5	11.2	15.0	19.9	23.3	34.1	39.0	25.3	30.2	26.5	21.4
	Analyse	27.9	33.7	15.7	35.5	19.5	17.3	6.6	13.4	19.1	23.7	29.0	39.1	25.1	30.3	26.5	19.3
	Previ-1h	27.8	34.4	15.7	35.5	19.6	17.0	6.9	12.7	18.8	23.6	29.2	39.0	25.1	30.3	26.5	19.4
Corrélation (%)	Modèle	36.0	79.5	54.8	53.8	65.9	54.7	36.7	43.8	-3.4	35.7	65.8	46.6	-26.6	54.6	44.5	51.1
	Analyse	16.7	88.3	54.2	45.2	62.4	39.1	71.9	70.4	40.4	0.9	74.6	45.2	-25.8	38.8	39.7	58.9
	Previ-1h	18.8	89.7	53.9	46.2	63.2	43.5	69.4	70.5	35.6	4.1	77.3	45.1	-26.0	43.0	40.2	58.7
MFE (%)	Modèle	83.1	58.4	53.3	78.1	54.7	90.5	45.2	40.4	56.0	59.8	49.5	86.5	61.5	89.0	83.5	57.2
	Analyse	82.3	51.4	49.8	76.7	50.5	90.1	27.1	57.5	62.1	58.9	47.2	86.1	61.1	82.8	81.9	52.6
	Previ-1h	82.5	51.3	49.9	77.0	50.1	90.5	28.3	48.0	56.8	58.7	46.7	86.1	61.3	84.0	82.1	51.9
MFB (%)	Modèle	-60.6	-52.3	-8.1	-65.9	-37.5	-81.8	-9.7	-16.5	-24.9	-44.8	-41.0	-75.4	-6.1	-89.0	-81.8	-35.5
	Analyse	-54.3	-46.2	9.4	-62.9	-29.9	-67.5	-0.2	-44.0	-46.7	-26.4	-37.7	-74.7	-9.5	-82.8	-80.2	-31.5
	Previ-1h	-55.6	-47.1	6.7	-63.4	-30.5	-71.3	0.1	-34.4	-38.5	-29.2	-38.4	-74.8	-8.6	-84.0	-80.4	-30.9

TAB. 5.2 – RMSE, corrélation, MFE et MFB entre les résultats des simulations sans et avec AD (pour le modèle, l'analyse et la prévision à 1 heure) et les observations du réseau de mesures AirBase selon les pays pour les PM_{10} . Le total est calculé sur toutes les stations, sans distinction de pays. Période : 01-01-2001 au 31-01-2001.

5.3.4 EMEP

Le tableau 5.4 présente les statistiques détaillées dans l'annexe B (moyenne des observations et des simulations, RMSE, corrélations, MFE et MFB) pour les mesures du réseau EMEP et les simulations avec et sans assimilation, et pour différents paramètres et espèces chimiques. Les statistiques pour les PM_{10} de la simulation avec assimilation (analyse et prévision à 1 heure) sont détériorées par rapport à la simulation sans assimilation. Toutefois, la moyenne simulée est meilleure lorsqu'on assimile. En effet, on sous-estime habituellement les concentrations et l'assimilation a tendance à les augmenter. Cependant, les corrélations étant détériorées, la RMSE l'est aussi. Notons que le nombre de stations est trop faible pour pouvoir conclure catégoriquement. La figure B.1 montre ainsi que le réseau EMEP a très peu de stations en France, et un assez grand nombre de stations en Espagne, région où les comparaisons avec AirBase nous ont montré que l'impact de l'assimilation était négatif. Pour le sulfate, on observe que la moyenne simulée avec assimilation est plus proche de la moyenne observée que sans assimilation, la RMSE reste inchangée, et la corrélation décroît de 5% environ. Tous les indicateurs pour le nitrate sont détériorés, ainsi que pour l'ammonium. Pour le sodium, la simulation avec assimilation donne des résultats équivalents à la simulation sans assimilation.

5.3.5 Discussions autour de l'AOT

L'effet de l'assimilation des PM_{10} sur l'AOT est relativement faible : sur tout le domaine et toute la période, la RMSE entre l'AOT simulé à partir des sorties du modèle avec et sans AD (prévision à 1 heure) est de 0.05 et la corrélation de 98%. La figure 5.6 montre la carte de la différence entre l'AOT simulé par le modèle avec et sans AD (prévision à 1 heure), moyennés sur toute la période. On remarque que les modifications négatives les plus fortes (donc un AOT simulé avec assimilation prenant une valeur supérieure) sont situées sur une moitié sud-est de la France, pour partie au nord de l'Espagne, une partie sur l'Allemagne, les Pays-Bas et la Belgique et surtout à l'extrême nord-ouest de l'Italie, c'est-à-dire les régions fortement impactées pour les PM_{10} . Le nord-ouest de la France présente des épaisseurs optiques simulées avec assimilation inférieures aux épaisseurs optiques simulées sans assimilation.

Les données AERONET en janvier, trop éparées pour la période simulée, ne peuvent donner lieu à des conclusions sur les statistiques sans et avec assimilation. La figure 5.7 montre les séries temporelles des AOT simulés sans et avec assimilation, ainsi que les mesures (moyennes horaires). On voit que les différences entre les deux simulations peuvent tout de même être de l'ordre de la variation journalière de l'AOT mesuré.

L'épaisseur optique étant peu influencée par les aérosols au niveau du sol, l'assimilation de données d'AOT devrait peu influencer les statistiques sur les PM_{10} au sol. De plus, assimiler les données d'AOT, variable intégrée sur la couche d'atmosphère, pose le problème de la répartition verticale de l'innovation (correction due à l'assimilation) ajouté à la répartition chimique et granulométrique dans le modèle. L'assimilation de données lidar contournerait alors ce problème. Il n'existe malheureusement pas au-

Espèce	simulation	# Stations	Moy. obs.	Moy. Sim.	RMSE	Corrélation	MFE	MFB
PM _{2.5}	Modèle	10	18.8	17.7	12.5	61.4	45.4	8.3
	Analyse			20.4	8.7	85.8	38.2	13.8
	Previ-1h			19.9	7.9	86.4	34.1	14.8
Sulfate	Modèle	11	2.4	1.7	2.2	62.1	64.1	3.9
	Analyse			1.9	2.0	60.3	63.5	5.7
	Previ-1h			1.8	2.0	61.5	62.7	5.9
Nitrate	Modèle	8	4.4	7.8	4.2	66.3	71.9	68.8
	Analyse			8.7	6.6	66.3	74.3	70.9
	Previ-1h			8.6	6.2	67.9	73.3	71.4
Ammon.	Modèle	8	2.2	2.6	1.3	81.6	52.9	34.0
	Analyse			3.0	1.7	77.8	53.9	36.3
	Previ-1h			2.9	1.6	79.7	52.2	36.9
Chlore	Modèle	6	0.9	2.8	3.0	45.7	93.6	81.6
	Analyse			2.7	2.7	41.6	93.4	83.8
	Previ-1h			2.7	2.7	41.8	93.0	84.8

TAB. 5.3 – Statistiques de comparaison entre les résultats des simulations sans et avec AD (pour le modèle, l’analyse et la prévision à 1 heure) et les observations du réseau de mesures AirBase pour différentes espèces. Période : 01-01-2001 au 31-01-2001.

jourd’hui de réseau de lidar suffisamment étendu pour permettre une telle étude. On renvoie, pour une étude sur l’assimilation de données de lidar satellitaire à Huneus [2007].

5.4 Prévision en mode opérationnel

En mode opérationnel, à l’instant t_0 , on dispose des données sur les jours précédents. On peut donc assimiler ces données sur les quelques jours précédents t_0 , et les résultats du modèle de t_0 à t_0+1 jour sont appelés *prévision sur un jour*, les résultats du modèle de t_0+1 jour à t_0+2 jours sont appelés *prévision à 2 jours*, etc. On peut renouveler cette opération tous les jours (fenêtre glissante) ; on dispose donc d’une prévision à un ou deux jours pour chaque jour.

5.4.1 Description des simulations

Pour chaque jour du 03-01-2001 au 29-01-2001, on fait une simulation identique aux précédentes sur cinq jours. Les simulations débutent 3 jours avant la date, période pendant laquelle on assimile les données BDQA de toutes les stations décrites dans la section 5.3.1, et se poursuit les deux jours suivants, qui deviennent les prévisions à 1 jour et à 2 jours. On dispose donc, pour la période du 04-01-2001 au 30-01-2001, d’une sortie « prévision à 1 jour » (Prévi 1j.) et d’une sortie « prévision à 2 jours » (Prévi

Espèce	simulation	# Stations	Moy. obs.	Moy. Sim.	RMSE	Corrélation	MFE	MFB
PM ₁₀	Modèle	16	20.2	17.4	17.8	45.3	65.7	19.5
	Analyse			19.8	19.0	36.0	70.4	27.3
	Previ-1h			19.4	18.7	36.7	69.0	26.5
PM _{2.5}	Modèle	7	20.4	17.3	17.2	57.0	68.8	19.9
	Analyse			21.1	18.8	52.4	70.0	30.0
	Previ-1h			20.5	18.4	52.9	69.3	29.5
Sulfate	Modèle	55	2.3	1.2	1.9	52.5	63.5	-30.0
	Analyse			1.4	1.9	46.6	66.9	-22.7
	Previ-1h			1.4	1.9	47.3	64.6	-22.1
Nitrate	Modèle	14	3.2	6.4	4.2	38.3	92.1	84.3
	Analyse			6.9	5.0	34.9	94.7	87.4
	Previ-1h			6.8	4.9	35.2	94.3	87.2
Ammon.	Modèle	9	2.2	2.3	1.6	48.6	57.4	22.0
	Analyse			2.6	1.9	42.3	61.5	26.6
	Previ-1h			2.6	1.8	43.0	60.6	26.5
Sodium	Modèle	3	1.2	3.2	3.0	60.6	88.3	81.3
	Analyse			3.2	2.9	62.9	87.4	78.8
	Previ-1h			3.2	2.9	61.7	87.2	79.0

TAB. 5.4 – Statistiques de comparaison entre les résultats des simulations sans et avec AD (pour le modèle, l’analyse et la prévision à 1 heure) et les observations du réseau de mesures EMEP pour les PM₁₀ et différentes espèces. Période : 01-01-2001 au 31-01-2001.

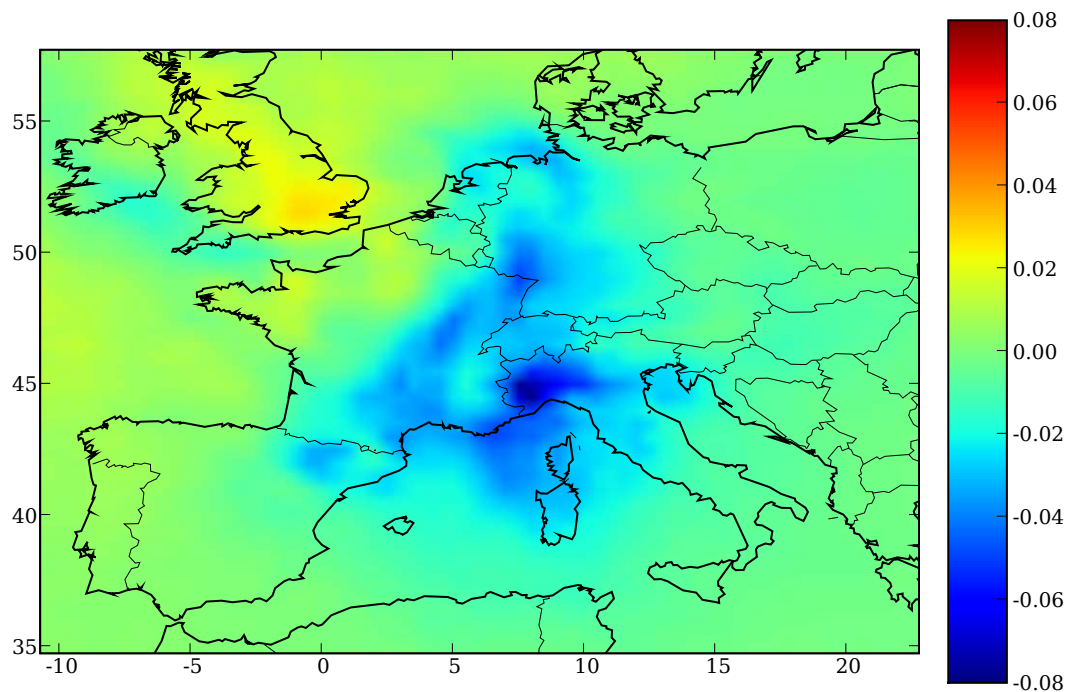


FIG. 5.6 – Carte de la différence entre l'AOT simulé par le modèle et l'AOT simulé à partir de la prévision à 1 heure sur la période du 01-01-2001 au 31-01-2001.

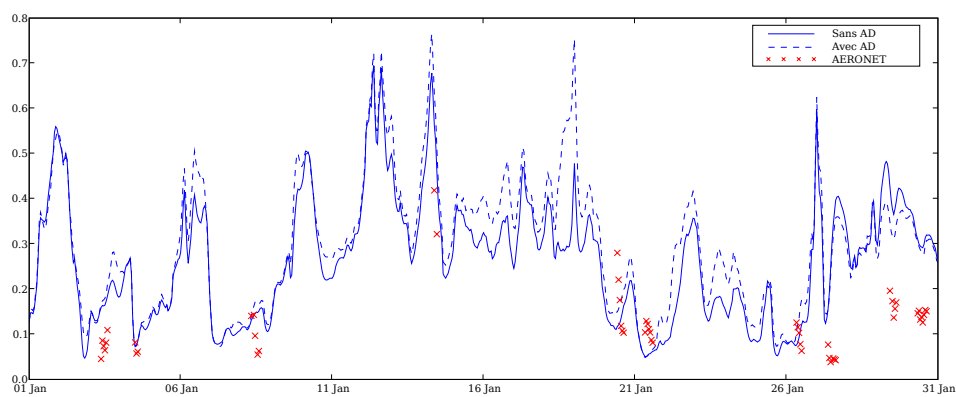


FIG. 5.7 – Série temporelle de l'AOT simulé par le modèle et à partir de la prévision à 1 heure pour la station AERONET d'Avignon.

Simulation	Données	Espèces assimilées	Période d'assimilation	Sorties
Sans AD	-	-	-	Modèle
Avec AD	BDQA (toutes stations)	PM ₁₀	t_0-3j � t_0	Previ-1j (t_0 � t_0+1j) Previ-2j (t_0+1j � t_0+2j)

TAB. 5.5 – Description des simulations effectuées sur l'Europe pour les tests en mode opérationnel pour la prévision et des sorties utilisées pour la comparaison aux données. T_0 appartient à la période du 03-01-2001 au 29-01-2001.

Espèce	simulation	# Stations	Moy. obs.	Moy. Sim.	RMSE	Corrél.	MFE	MFB
PM ₁₀	Modèle	166	21.8	17.4	16.6	35.7	55.3	-9.2
	Prévi 1j.			18.7	15.0	47.6	49.5	-3.3
	Prévi 2j.			17.7	16.3	38.5	53.3	-8.1
PM _{2.5}	Modèle	8	19.8	15.8	15.0	30.2	57.9	-10.3
	Prévi 1j.			16.9	13.5	44.0	44.0	-4.0
	Prévi 2j.			16.0	14.7	33.1	57.1	-9.4

TAB. 5.6 – Statistiques de comparaison entre les simulations (modèle, prévision à 1 jour, prévision à 2 jours) et les observations du réseau de mesures assimilé BDQA pour les PM₁₀ et les PM_{2.5}. Période : 04-01-2001 au 30-01-2001.

2j.) que l'on peut comparer aux observations. Pour cette même période, on dispose toujours de la simulation sans assimilation de données (Modèle). Le tableau 5.5 résume les simulations effectuées pour cette section.

5.4.2 Résultats

Le tableau 5.6 résume les statistiques de comparaison du modèle et des prévisions à 1 et 2 jours avec les données assimilées BDQA. On remarque, comme attendu, que la prévision à 1 jour améliore nettement ces statistiques pour les PM₁₀, mais aussi pour les PM_{2.5}. La RMSE baisse de $1.6 \mu\text{g m}^{-3}$ pour les PM₁₀ et de $1.5 \mu\text{g m}^{-3}$ pour les PM_{2.5}. La corrélation augmente de plus de 10% pour ces deux indicateurs. Les MFE et MFB sont aussi nettement améliorées.

La méthode d'interpolation optimale ne modifiant que les conditions initiales, la prévision à deux jours présente une amélioration moins nette que la prévision à un jour. En effet, le modèle tend à se stabiliser vers sa trajectoire initiale (sans assimilation). La prévision à deux jours donne des statistiques légèrement meilleures que le modèle, cependant la RMSE ne baisse que de $0.3 \mu\text{g m}^{-3}$ pour les PM₁₀ et la corrélation n'augmente que de 3%. Il semble qu'après 24 heures, l'impact de l'assimilation de données, même sur les stations assimilées, devient relativement négligeable ($\text{RMSE} \leq 0.5 \mu\text{g m}^{-3}$). Ce résultat pourra être vérifié dans la section 5.5.

Espèce	simulation	# Stations	Moy. obs.	Moy. Sim.	RMSE	Corrél.	MFE	MFB
PM ₁₀	Modèle	509	30.94	17.6	22.1	51.5	58.0	-36.9
	Prévi 1j.			18.1	21.4	54.1	55.5	-34.3
	Prévi 2j.			17.7	21.9	53.5	57.4	-36.5
PM _{2.5}	Modèle	10	19.7	17.9	12.8	63.4	44.0	4.5
	Prévi 1j.			19.1	10.3	77.7	38.3	9.3
	Prévi 2j.			18.1	12.4	66.7	43.0	5.4
Sulfate	Modèle	10	2.6	1.7	2.2	62.1	65.6	-2.6
	Prévi 1j.			1.8	2.1	64.4	64.2	-0.2
	Prévi 2j.			1.8	2.2	64.2	64.8	-1.9
Nitrate	Modèle	7	4.8	8.1	4.3	61.7	67.0	63.3
	Prévi 1j.			8.8	5.3	65.6	69.4	67.3
	Prévi 2j.			8.4	4.4	68.8	67.1	64.8
Ammon.	Modèle	7	2.4	2.7	1.3	78.5	44.3	23.4
	Prévi 1j.			2.9	1.2	80.5	43.3	27.5
	Prévi 2j.			2.8	1.2	83.5	42.5	24.7

TAB. 5.7 – Statistiques de comparaison entre les simulations (modèle, prévision à 1 jour, prévision à 2 jours) et les observations du réseau de mesures AirBase pour différentes espèces. Période : 04-01-2001 au 30-01-2001.

Les tableaux 5.7 et 5.8 permettent d'évaluer les effets de l'assimilation de données sur la prévision pour les autres bases de données que celle assimilée. Pour AirBase, on améliore légèrement les statistiques pour les PM₁₀ et les PM_{2.5}, tandis que pour le nitrate qui est déjà surestimé par le modèle, on détériore les statistiques. Il est intéressant de noter que pour le nitrate, les statistiques sont moins détériorées pour la prévision à 2 jours que par la prévision à 1 jour, le modèle ayant rétabli les équilibres thermodynamiques.

Pour EMEP, les statistiques pour les PM₁₀ sont détériorées pour la prévision à 1 jour, mais (légèrement) améliorées pour la prévision à 2 jours. Ceci montre que les conditions initiales peuvent avoir encore un effet sur une partie du domaine après 24 h.

5.4.3 Conclusion

Les résultats de ces tests préliminaires montrent que l'assimilation des PM₁₀ améliore de façon assez importante les prévisions à 24 h, sur le domaine dans lequel des données ont été assimilées. Cet impact devient négligeable à plus long terme (48 h et 72 h). L'impact dépend d'hypothèses qu'il est difficile de confirmer pour les aérosols. En particulier, l'hypothèse d'un rayon de représentativité de 100 km peut être mise en doute par l'influence des phénomènes à l'échelle locale importants pour les aérosols comme le dépôt ou les sources. L'impact peut aussi être important si on considère que le modèle commet des erreurs surtout en ce qui concerne les espèces inorganiques secondaires, car alors on peut se retrouver dans différents régimes d'équilibre.

Espèce	simulation	# Stations	Moy. obs.	Moy. Sim.	RMSE	Corrél.	MFE	MFB
PM ₁₀	Modèle	16	21.3	17.7	18.8	44.4	66.6	16.8
	Prévi 1j.			18.3	19.2	37.8	67.9	19.8
	Prévi 2j.			17.8	18.6	45.5	66.2	17.2
PM _{2.5}	Modèle	7	21.5	17.9	18.0	58.4	68.8	17.1
	Prévi 1j.			19.3	18.5	53.4	68.5	23.0
	Prévi 2j.			18.1	17.8	59.8	67.8	17.8
Sulfate	Modèle	54	2.4	1.2	2.0	53.6	64.6	-33.6
	Prévi 1j.			1.3	2.0	50.7	64.2	-29.8
	Prévi 2j.			1.2	2.0	53.4	64.3	-32.9
Nitrate	Modèle	13	3.2	6.4	4.3	32.5	93.1	84.3
	Prévi 1j.			6.6	4.7	29.0	95.0	86.0
	Prévi 2j.			6.4	4.4	32.5	93.4	84.8
Ammon.	Modèle	8	2.3	2.4	1.7	42.9	55.9	16.5
	Prévi 1j.			2.4	1.8	38.0	58.5	18.6
	Prévi 2j.			2.4	1.7	42.9	55.9	16.5

TAB. 5.8 – Statistiques de comparaison entre les simulations (modèle, prévision à 1 jour, prévision à 2journs) et les observations du réseau de mesures EMEP pour différentes espèces. Période : 04-01-2001 au 30-01-2001.

5.5 Impacts de l'AD en temps et en espace

L'interpolation optimale ne modifiant que les conditions initiales, et non pas le modèle en soi, on cherche à connaître les échelles de temps et d'espace sur lesquelles l'AD a de l'influence. On effectue dans cette section des tests sur une plus courte période, afin de connaître les échelles de temps sur lesquelles l'AD est efficace (on assimile les données sur une période et on « relâche » le modèle sur les jours suivants) et les paramètres influant sur cette échelle de temps. Comme les stations d'observation fournissant les données assimilées appartiennent à une fenêtre du domaine européen centrée sur la France, on se propose de regarder les impacts sur le reste du domaine, en distinguant les pays proches des pays éloignés des stations.

5.5.1 Description des simulations

La configuration des simulations présentées ici est la même que précédemment, mais seulement sur la période du 01-01-2001 au 10-01-2001. On dispose, avec les cas précédents, d'une simulation sans AD qui sera la référence de comparaison avec les simulations avec AD.

Pour les simulations avec assimilation de données, on assimile les données horaires de toutes les stations BDQA décrites dans la section 5.3.1 du 1^{er} au 5 janvier, et on commence la prévision le 6 janvier à minuit, et sur les 5 jours suivants.

On testera une plus forte variance pour les observations, égale à celle de l'ébauche.

Paramètre	Référence	Alternative
L Balgovind	2 mailles	0.5 mailles
Redistribution	toutes espèces	primaires inorganiques
$\alpha = v/r$	18	1

TAB. 5.9 – Résumé des paramètres testés pour l’impact de l’assimilation sur la prévision.

Le rapport $\alpha = v/r$ (où v est issu de l’équation 5.1 et, dans notre cas, $R = rI$ où I est la matrice identité) est alors égal à 1.

On utilise la méthode de Balgovind afin de représenter les covariances horizontales pour l’ébauche. On testera le paramètre L de cette méthode, en prenant pour référence une longueur L égale à 2 mailles (environ 100 km). On testera aussi L égale à 0.5 maille, soit 25 km.

Les prévisions du modèle sont interpolées aux positions des observations.

On teste aussi la redistribution des PM_{10} assimilés sur les espèces. Les différents cas étudiés sont les suivants :

- redistribution sur toutes les espèces : le modèle présente les mêmes incertitudes pour toutes les espèces ;
- redistribution sur les espèces primaires : on suppose ici que les incertitudes sont essentiellement liées aux émissions ;
- redistribution sur les inorganiques : on suppose que les incertitudes liées à la condensation des espèces inorganiques sont les plus importantes.

La redistribution sur les espèces organiques seulement n’est pas testée car :

1. l’évaporation des espèces organiques lors des mesures est très importante et spécialement en hiver ;
2. on sait que le modèle thermodynamique des espèces organiques que l’on utilise conduit à un aérosol avec trop peu d’espèces organiques.

On présente ici cinq simulations différentes : la référence et quatre alternatives. Les différents tests sont résumés dans le tableau 5.9.

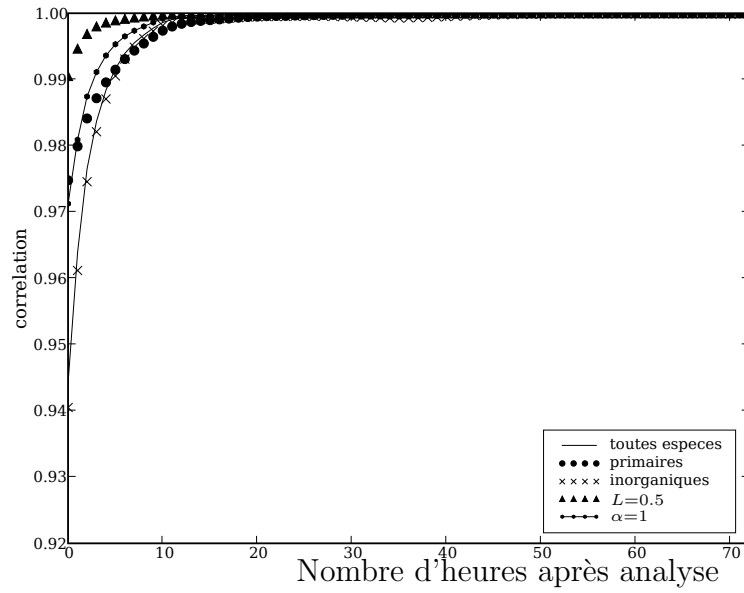
5.5.2 Résultats

La figure 5.8 montre l’évolution des corrélations entre les champs de PM_{10} pour la simulation sans assimilation et avec assimilation pour les 5 tests étudiés sur 72 heures après assimilation. Ces statistiques sont calculées sur tout le domaine (figure 5.8 (a)) et sur un domaine restreint autour de la France qui va de $-7^\circ O$ à $14^\circ O$ en longitude et de $38^\circ N$ à $54^\circ N$ en latitude (figure 5.8 (b)). On remarque que la corrélation est au-dessus de 99% dès 5 heures après la période d’assimilation quelque soit le domaine, et ce pour tous les tests étudiés. On remarque que les cas où l’on assimile seulement les espèces primaires ou les inorganiques s’éloignent plus de la référence (au sens de la corrélation) que si on répartit sur toutes les espèces.

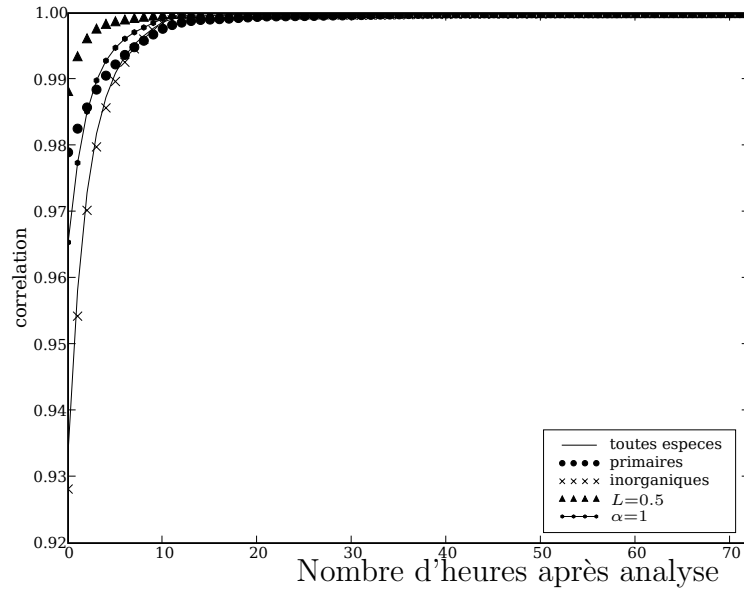
Augmenter l'erreur due aux observations fait évidemment converger plus rapidement vers la trajectoire initiale du modèle sans assimilation. Logiquement, le cas avec $L=0.5$ est très proche de la référence. Ceci montre que pour qu'il y ait une réelle déviation par rapport au modèle seul, il faut que les observations soient considérées comme représentatives d'un rayon assez grand (ici 100 km). On peut remettre en question cette hypothèse car il est souvent admis que les PM_{10} sont très influencés par les sources.

La figure 5.9 montre l'évolution, sur tout le domaine et sur le domaine restreint, des RMSE entre les champs de PM_{10} pour la simulation sans assimilation et avec assimilation pour les 5 tests étudiés sur 72 h après assimilation. La RMSE sur le domaine restreint est plus importante les premières heures après assimilation mais décroît rapidement, pour être équivalente à la RMSE sur tout le domaine. La RMSE descend en-dessous de $0.5 \mu g m^{-3}$ après 24 heures pour tous les tests, sauf sur le domaine entier pour celui où on ne répartit que sur les inorganiques où la RMSE ne descend en-dessous de 0.5 qu'après 68 heures. Cet impact est tout de même relativement important. On remarque que la RMSE pour la simulation où l'on n'assimile que les espèces inorganiques a une RMSE plus forte après 40 heures sur tout le domaine que sur le domaine restreint. Ceci montre que le modèle peut diffuser la contrainte donnée par l'AD sur de longues distances.

Les figures 5.10 et 5.11 montrent les cartes respectivement de corrélation et de RMSE entre les champs de PM_{10} moyennés sur toute la période après assimilation et pour les 5 tests proposés. On remarque que le test avec $L=0.5$ influence à une très courte distance les PM_{10} . Le sud (région de Marseille) et le sud-est de la France sont surtout impactés, ce qui montre que les stations de cette région sont mal reproduites par le modèle. Sur les autres tests, on remarque que le nord de l'Espagne est la région la plus impactée par l'assimilation, ce qui illustre que les modifications sont transportées dans cette région. Les tests avec $L=2$ montrent que la région du nord de l'Italie (vallée du Po) est aussi impactée fortement, sauf dans le test où on ne répartit que sur les espèces inorganiques. Ce test révèle par ailleurs d'autres régions impactées : comme l'Angleterre (très peu impactée dans les autres cas) et la Corse (assez peu impactée dans les autres cas). Ceci montre la très forte sensibilité du modèle de thermodynamique pour les espèces inorganiques. En effet, les modifications apportées à l'équilibre des inorganiques peuvent se retrouver transportées et non rééquilibrées sur une distance assez importante selon les régimes thermodynamiques que l'on rencontre. Les différences assez fortes dans les PM_{10} dues aux modifications des espèces primaires que l'on retrouve sur l'Italie sur la figure 5.11 (c) sont beaucoup plus faibles sur la figure 5.11 (d), ce qui montre qu'elles ont dues être effacées par les équilibres thermodynamiques. Au contraire, les différences très faibles sur les primaires que l'on retrouve sur l'Angleterre sur la figure 5.11 (c) sont amplifiées par le fait que les modifications doivent amener à un régime d'équilibre différent sur la figure 5.11 (d).

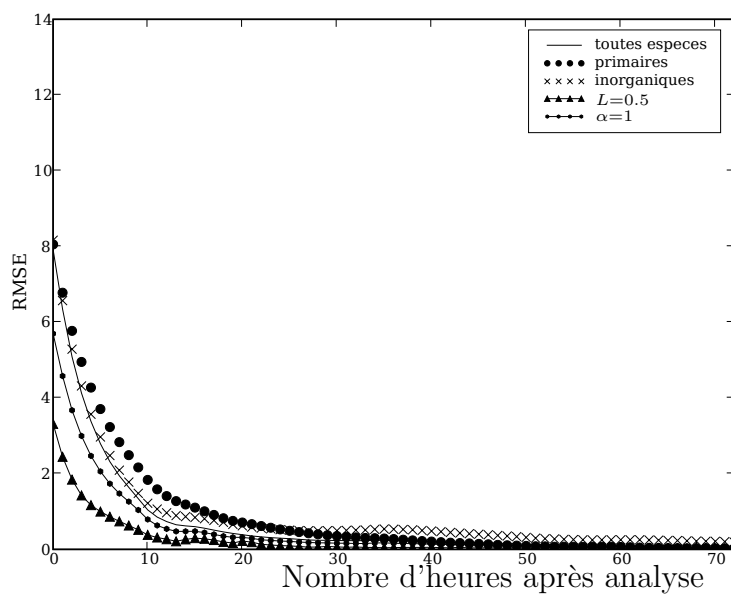


(a) Domaine entier

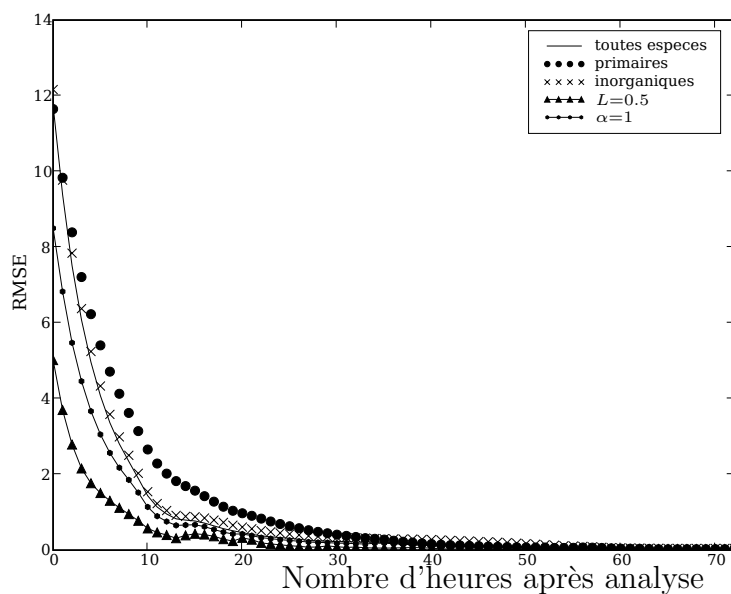


(b) Domaine restreint

FIG. 5.8 – Évolution sur 72 heures de la corrélation sur le domaine entier (a) et sur le domaine restreint (b) entre la référence (sans assimilation) et la simulation avec assimilation pour les 5 configurations différentes des champs de PM_{10} en fonction du temps.



(a) Domaine entier



(b) Domaine restreint

FIG. 5.9 – Évolution sur 72 heures de la RMSE sur le domaine entier (a) et sur le domaine restreint (b) entre la référence (sans assimilation) et la simulation avec assimilation pour les 5 configurations différentes des champs de PM_{10} en fonction du temps.

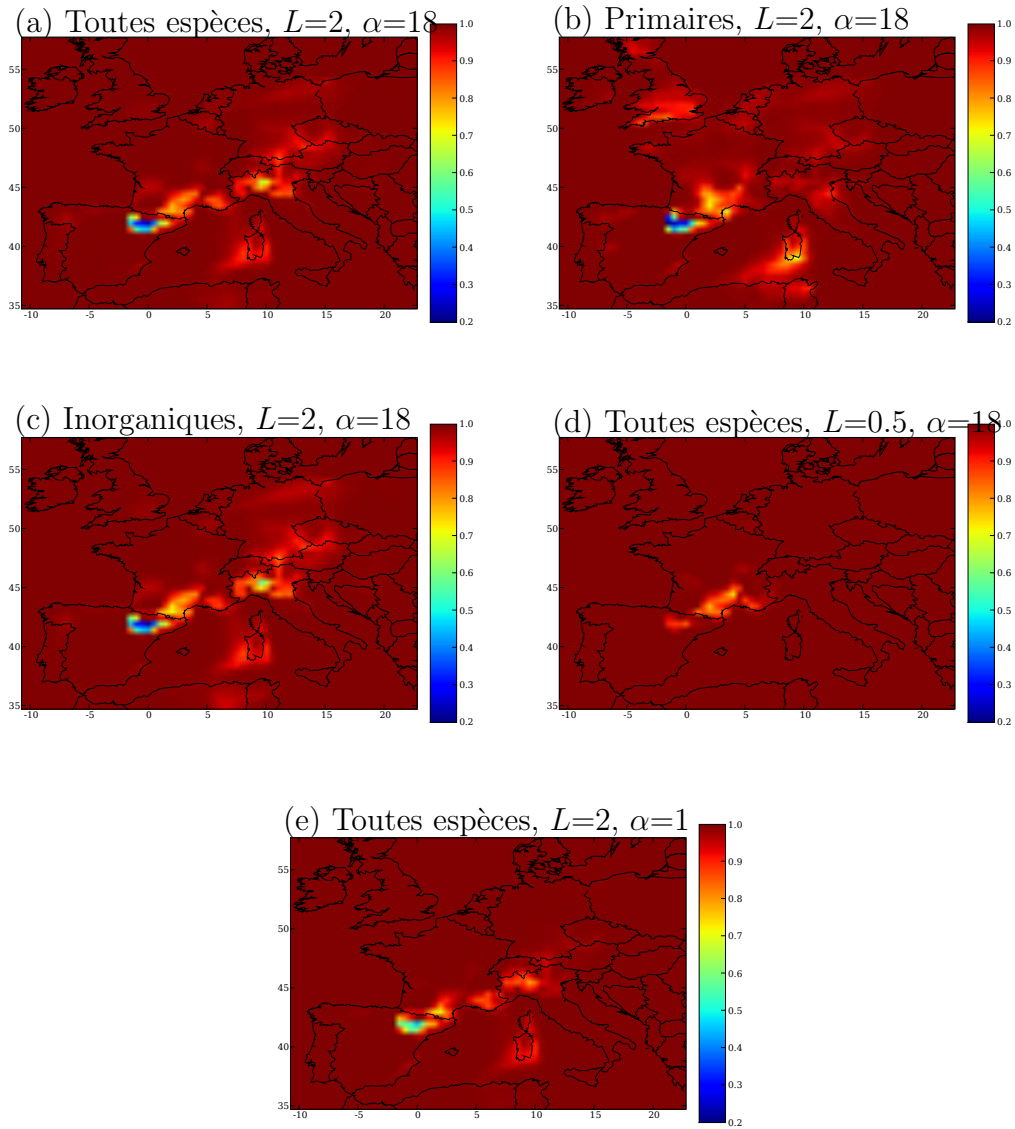


FIG. 5.10 – Carte de la corrélation entre la référence (sans assimilation) et la simulation avec assimilation pour les 5 tests des champs de PM₁₀ sur toute la période après assimilation (du 06-01-2001 au 10-01-2001).

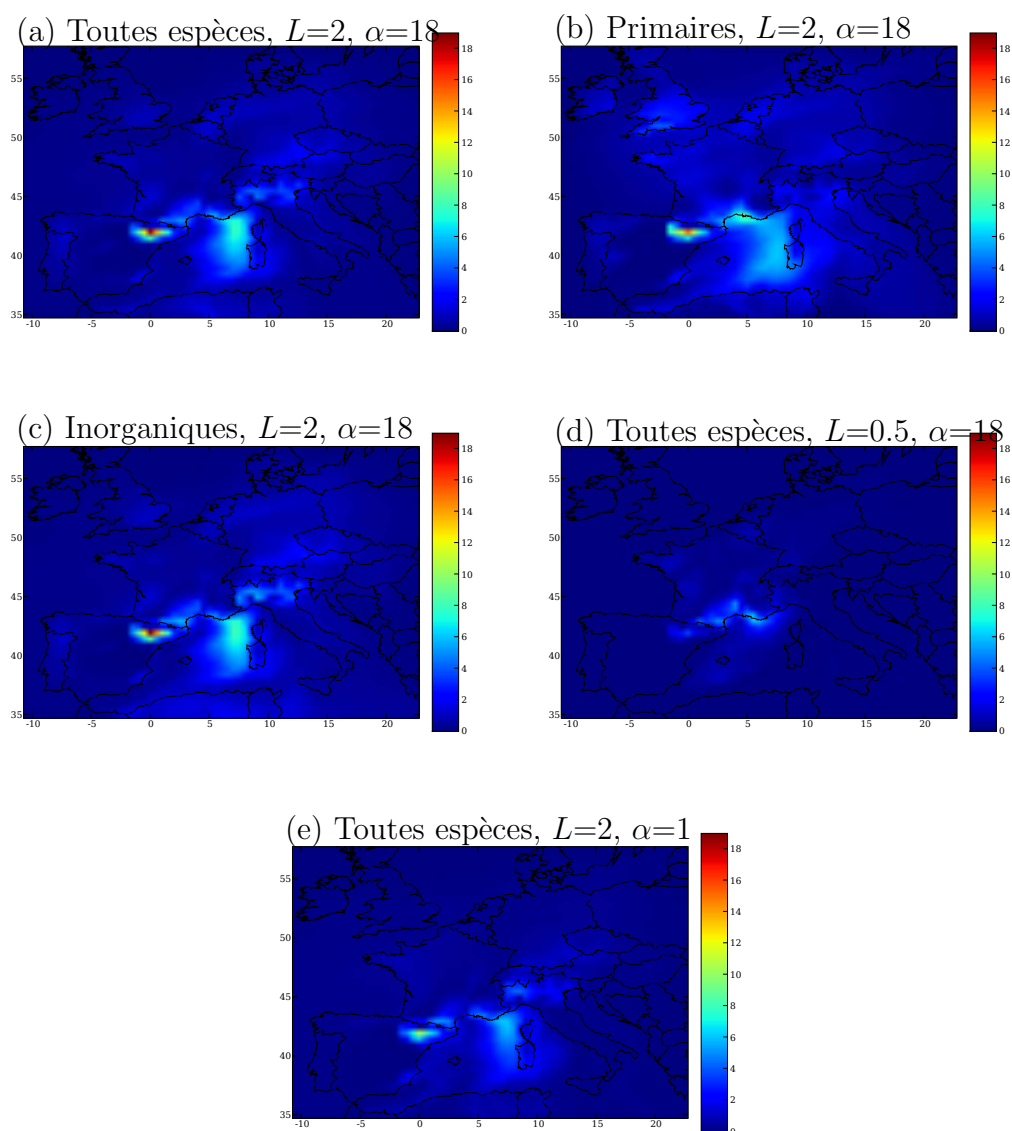


FIG. 5.11 – Carte de la RMSE entre la référence (sans assimilation) et la simulation avec assimilation pour les 5 tests des champs de PM₁₀ sur toute la période après assimilation (du 06-01-2001 au 10-01-2001).

Simulation	Données	Espèces assim.	Période d'assim.	Sorties
Sans AD	-	-	-	Modèle
Avec AD	BDQA (stations périurbaines)	PM ₁₀	01-01 au 31-01-2001	Previ-1h
Avec AD +gaz	BDQA (stations périurbaines)	PM ₁₀ , NO ₂ et SO ₂	01-01 au 31-01-2001	Previ-1h +gaz

TAB. 5.10 – Description des simulations effectuées sur l'Europe pour la période du 01-01-2001 au 31-01-2001 et des sorties utilisées pour la comparaison aux données.

5.6 Assimilation de PM₁₀ et des gaz précurseurs (NO₂ et SO₂)

Au vu des résultats présentés dans la section 5.3, et notamment des résultats concernant les espèces inorganiques, on aimerait pouvoir assimiler non seulement les PM₁₀, mais aussi les espèces gazeuses inorganiques. Cependant, les données dont on dispose pour ces espèces sont journalières, ce qui est une définition temporelle trop large pour que ces dernières puissent être assimilées. On dispose cependant pour la même base de données BDQA de données horaires de gaz précurseurs du sulfate et du nitrate : le dioxyde de soufre et le dioxyde d'azote. On se propose dans cette section d'assimiler les données de la base BDQA pour les PM₁₀, le SO₂ et le NO₂.

5.6.1 Description des simulations

On reprend le même cas que précédemment, sur l'Europe au mois de janvier. Toutefois, le SO₂ et le NO₂ étant très liés aux sources d'émissions, nous ne retiendrons que les stations de fond de la base BDQA (39 stations au lieu de 171), les stations urbaines et périurbaines devenant représentatives que sur une courte distance. On présente ci-dessous une simulation où l'on assimile seulement les PM₁₀ avec les stations de fond, afin de pouvoir juger de l'apport d'assimiler en outre les concentrations de SO₂ et de NO₂. On compare alors trois simulations :

- sans assimilation (Sans AD) ;
- avec assimilation des PM₁₀ (Avec AD) ;
- avec assimilation simultanée des PM₁₀ et des gaz précurseurs SO₂ et NO₂ (Avec AD +gaz).

Celles-ci sont décrites dans le tableau 5.10, ainsi que les sorties utilisées pour les comparaisons aux mesures (prévision à 1 heure pour les simulation avec AD).

5.6.2 Validation croisée - comparaison avec les simulations précédentes

Les tableaux 5.11 et 5.12 présentent les statistiques de comparaison des trois simulations pour les réseaux de mesures respectifs AirBase et EMEP (les statistiques pour le SO₂ et le NO₂ de la simulation « Avec AD » sont identiques aux statistiques de

la simulation sans assimilation). Les statistiques pour les gaz SO_2 et NO_2 sont moins bonnes que dans l'annexe B où elles ont été calculées sur toute l'année alors qu'ici nous prenons un mois d'hiver, où les concentrations de SO_2 et de NO_2 sont plus élevées. On remarque que pour ces gaz (SO_2 et NO_2) les statistiques sont améliorées avec l'assimilation : les moyennes simulées sont plus proche des moyennes observées, les RMSE sont diminuées et les corrélations augmentées.

On peut aussi remarquer que les statistiques de comparaison au réseau EMEP sont améliorées pour la simulation avec AD par rapport au modèle, ce qui n'était pas le cas dans la section 5.3.4. La différence étant le type des stations utilisées pour l'assimilation, on peut en conclure que les statistiques de la section 5.3.4 sont faussées par le fait que les stations EMEP sont uniquement des stations de fond.

Cependant, l'apport de l'assimilation des données de SO_2 et NO_2 modifie peu les RMSE et les corrélations pour les PM_{10} , les $\text{PM}_{2.5}$ (qui sont pourtant fortement sensibles à la condensation) et les espèces inorganiques par rapport aux résultats de comparaison avec l'assimilation des PM_{10} uniquement. Les MFE et les MFB sont cependant modifiées dans le bon sens. On remarque qu'il y a aussi très peu d'effet pour le HNO_3 sur le réseau EMEP, qui reste surestimé, ce qui est cohérent avec la surestimation du nitrate.

5.7 Conclusion

L'assimilation de données de PM_{10} peut être utile en prévision à un jour (diminution pour la RMSE de plus de $1.5 \mu\text{g m}^{-3}$ et augmentation de la corrélation de plus de 10% dans notre exemple). À plus longue échéance, le modèle est trop proche de sa trajectoire sans assimilation pour améliorer les scores. Cette conclusion dépend peut-être des niveaux verticaux contrôlés, car si l'on modifiait par assimilation de données des niveaux verticaux supérieurs, les corrections apportées pourraient être transportées plus durablement.

De plus, les comparaisons croisées de l'analyse avec d'autres bases de données que la base de données assimilées ont montré la qualité de l'analyse selon le type de réseau. En effet, des bases de données telles qu'EMEP ne comportent qu'un seul type de station (de fond) et assimiler des stations d'autres types détériore les statistiques par rapport à cette base.

L'assimilation conjointe de données aérosols et de données de gaz précurseurs a également été étudiée. On a amélioré les scores pour chacune de ces espèces, sans toutefois que l'assimilation des données de gaz précurseurs ait eu un effet sur la composition chimique de l'aérosol.

En perspective de cette étude préliminaire d'assimilation de données, il conviendrait :

- d'entreprendre des méthodes inverses afin de prendre en compte les modifications de l'AD pour les données d'entrée et les paramétrisations ;
- d'assimiler des données de gaz peu mesurés mais importants dans la formation des inorganiques secondaires comme l'acide nitrique (HNO_3) et l'ammoniac (NH_3) ;
- d'assimiler des données de composition chimique des aérosols (nitrate, sulfate,

Espèce	simulation	# Stations	Moy. obs.	Moy. Sim.	RMSE	Corrél.	MFE	MFB
SO ₂	Modèle	942	9.7	10.3	8.2	44.8	67.9	25.8
	Previ-1h +gaz			9.6	7.8	44.9	66.7	19.7
NO ₂	Modèle	993	30.4	26.9	15.1	33.9	50.0	-4.0
	Previ-1h +gaz			28.1	13.4	50.7	44.4	0.7
PM ₁₀	Modèle	506	29.9	17.3	21.4	51.1	57.2	-35.5
	Previ-1h			17.7	20.1	61.5	55.8	-36.6
	Previ-1h +gaz			17.7	20.1	61.4	55.7	-36.3
PM _{2.5}	Modèle	10	18.8	17.7	12.5	61.4	45.4	8.3
	Previ-1h			18.1	10.2	80.1	37.9	7.3
	Previ-1h +gaz			18.1	10.1	80.1	37.7	7.5
Sulfate	Modèle	11	2.4	1.7	2.2	62.1	64.1	3.9
	Previ-1h			1.7	2.1	65.3	63.5	0.7
	Previ-1h +gaz			1.6	2.1	65.0	64.2	-0.5
Nitrate	Modèle	8	4.4	7.8	4.2	66.3	71.9	68.8
	Previ-1h			7.9	4.8	67.6	68.9	64.8
	Previ-1h +gaz			7.9	5.0	67.9	68.2	63.7
Ammon.	Modèle	8	2.2	2.6	1.3	81.6	52.9	34.0
	Previ-1h			2.6	1.2	81.9	48.0	30.4
	Previ-1h +gaz			2.6	1.2	81.9	47.2	29.5

TAB. 5.11 – Statistiques de comparaison entre les simulations (modèle sans AD, prévision à 1 heure pour la simulation avec AD des PM₁₀ et avec AD des PM₁₀ et des gaz précurseurs) et les observations du réseau de mesures AirBase pour différentes espèces. Période : 01-01-2001 au 31-01-2001.

Espèce	simulation	# Stations	Moy. obs.	Moy. Sim.	RMSE	Corrél.	MFE	MFB
SO ₂	Modèle	47	3.3	8.2	7.1	41.3	115.7	106.0
	Previ-1h +gaz			7.8	6.7	42.0	112.3	102.5
NO ₂	Modèle	33	11.2	19.9	12.7	30.2	76.2	58.3
	Previ-1h +gaz			20.3	12.9	34.8	76.3	59.4
HNO ₃	Modèle	7	0.6	1.2	1.5	5.3	114.9	18.3
	Previ-1h +gaz			1.2	1.5	5.1	114.6	19.2
PM ₁₀	Modèle	16	20.2	17.4	17.8	45.3	65.7	19.5
	Previ-1h			18.1	17.4	49.8	65.0	20.8
	Previ-1h +gaz			18.2	17.5	49.6	65.2	21.4
PM _{2.5}	Modèle	7	20.4	17.3	17.2	57.0	68.8	19.9
	Previ-1h			18.4	16.7	61.2	67.3	22.1
	Previ-1h +gaz			18.7	16.8	61.1	67.9	23.2
Sulfate	Modèle	55	2.3	1.2	1.9	52.5	63.5	-30.0
	Previ-1h			1.3	1.9	55.0	64.5	-30.5
	Previ-1h +gaz			1.2	1.9	54.9	65.1	-32.6
Nitrate	Modèle	14	3.2	6.4	4.2	38.3	92.1	84.3
	Previ-1h			6.5	4.4	38.9	92.1	84.5
	Previ-1h +gaz			6.5	4.5	39.0	92.0	84.5
Ammon.	Modèle	9	2.2	2.3	1.6	48.6	57.4	22.0
	Previ-1h			2.4	1.6	50.1	56.7	22.5
	Previ-1h +gaz			2.4	1.6	50.4	56.5	22.3

TAB. 5.12 – Statistiques de comparaison entre les simulations (modèle sans AD, prévision à 1 heure pour la simulation avec AD des PM₁₀ et avec AD des PM₁₀ et des gaz précurseurs) et les observations du réseau de mesures EMEP pour différentes espèces. Période : 01-01-2001 au 31-01-2001.

ammonium, organiques) car les biais du modèle sur certaines espèces pourraient être alors effacés, et ces biais ne vont pas dans le même sens d’une espèce à une autre (ce que la méthode actuelle d’assimilation ne gère pas) ;

- d’effectuer la modélisation inverse des émissions : celles-ci pilotent fortement les concentrations de PM_{10} et les cadastres actuels sont trop imprécis et spécifient peu chimiquement et granulométriquement les émissions d’aérosols ;
- de pouvoir disposer d’un réseau de lidars suffisamment étendu afin d’assimiler des données optiques distribuées verticalement.

Conclusion et perspectives

Conclusion

Dans cette thèse, on s'est appliqué à décrire les aérosols atmosphériques, ainsi que les équations et les paramétrisations les gouvernant. Un modèle de chimie-transport 3D a été couplé à un modèle d'aérosol.

Une première étape a consisté à évaluer des simulations de ce modèle aux échelles régionales et continentales. Les résultats de ces simulations ont été comparés aux observations pour plusieurs indicateurs tels que les masses totales d'aérosols (PM_{10} , $PM_{2.5}$), la composition chimique de ces aérosols, leur répartition en taille et leurs propriétés optiques. On a pu alors valider ce modèle sur les cas étudiés. Les résultats sont en assez bon accord avec les observations, les statistiques obtenues étant comparables aux statistiques obtenues avec l'état de l'art des modèles. On a aussi pu voir que la simulation des aérosols dans un modèle de chimie-transport avait des conséquences non négligeables sur les concentrations gazeuses simulées, directement pour les gaz précurseurs tels que le NO_2 ou indirectement pour l'ozone. Cette remarque peut conduire à s'interroger sur les modèles de chimie actuels, qui ont été paramétrisés sans tenir compte des processus liés aux aérosols et qui peuvent ainsi fournir des résultats biaisés. Enfin, on a montré que le calcul des paramètres optiques à partir des sorties du modèle (composition chimique et granulométrie) était sensible à de nombreux paramètres, comme l'hypothèse de mélange, le choix des algorithmes numériques ou les indices de réfraction.

Le modèle, même s'il donne des résultats réalistes sur les cas étudiés, a toutefois une forte incertitude liée à sa complexité. En effet, on a vu que les méthodes numériques pouvaient donner lieu à des instabilités ou de la diffusion, qu'il existe pour certains processus plusieurs paramétrisations physiques, et que les données d'entrée étaient elles-aussi soumises à une forte incertitude. On a donc testé la sensibilité du modèle à ces différents paramètres pour plusieurs indicateurs balayant la description des aérosols. Chaque configuration testée était réaliste, et toutes ont donné des différences non-négligeables sur les résultats. Dans un test préliminaire, la modélisation d'ensemble a alors été utilisée et a montré son potentiel à améliorer les scores en prévision. Le modèle d'aérosols est toutefois biaisé par le manque ou la faiblesse de certaines paramétrisations (resuspension des poussières, condensation des organiques secondaires). L'amélioration des modèles vis-à-vis de ces paramétrisations devrait pouvoir donner lieu à des méthodes d'ensemble plus pertinentes.

Enfin, une méthode séquentielle d'assimilation de données pour des stations au sol a été mise en œuvre pour les PM_{10} . On a estimé son apport pour améliorer les

prévisions. L'amélioration des scores pour l'analyse dépendait fortement du type des stations utilisées à la fois pour l'assimilation et les comparaisons. Ces résultats sont encourageants et montrent les perspectives dans ce domaine pour les aérosols : assimilation conjointe avec des données de gaz condensant fortement sur les particules, assimilation de données de composition chimique, modélisation inverse des émissions.

Perspectives

Les perspectives en matière de modélisation peuvent se répartir en plusieurs points :

- **Modélisation des aérosols organiques.**
Les aérosols organiques constituent une part majeure de l'aérosol atmosphérique. Or, les modèles actuels sous-estiment fortement les concentrations des espèces organiques, car ils ne tiennent souvent pas compte de réactions impliquant des dérivés du toluène et du benzène. De nouveaux modèles apparaissent (Pun et Seigneur [2007]) et ces réactions devraient être incluses dans une nouvelle version de POLYPHEMUS (travaux d'Edouard Debry, Debry et Seigneur [2007]).
- **Interactions organiques/inorganiques et hygroscopicité.**
En effet, la répartition entre phase gazeuse et aérosol des organiques est résolue séparément des inorganiques. Cette interaction a des implication sur l'hygroscopicité des particules, en effet jusqu'à présent le taux d'humidité des aérosols est calculé qu'à partir de la composition en inorganiques.
- **Mélange externe.**
Afin de pouvoir s'affranchir de l'hypothèse que tous les aérosols de même taille ont la même composition, il faut pouvoir tenir compte de plusieurs familles d'aérosols. Cela implique un coût de calcul important, pouvant être résolu grâce au calcul parallèle. On renvoie à l'annexe A.
- **Couplage *on-line*.**
Le couplage d'un modèle de chimie-transport avec un modèle de météorologie devient indispensable pour étudier la rétroaction des aérosols sur le bilan radiatif et donc sur la dynamique verticale.
- **Couplage à la turbulence.**
Dans les modèles actuels, on suppose que, dans une maille, les espèces sont réparties uniformément et les constantes de réaction dépendent de cette hypothèse. Or, la turbulence de petite échelle peut induire une ségrégation des espèces et empêcher certaines réactions. Il s'agit d'inclure des paramétrisations sous-maille, issus de modèles à petite échelle, comme cela est fait pour l'ozone dans Vinuesa et de Arellano [2005].
- **Assimilation de données variationnelles pour les aérosols.**
Le principe est de calculer le gradient du modèle, afin de pouvoir utiliser des méthodes variationnelles en assimilation de données ou en modélisation inverse. Cela est déjà fait pour la phase gazeuse dans de nombreuses études (Quélo [2004]) et à notre connaissance seul le modèle global GEOS-Chem possède un adjoint pour les aérosols (Henze et al. [2007]). Les méthodes plus complexes d'assimilation de données telle que 4D-Var (Bouttier et Courtier [2001]) pourraient alors être mises en œuvre.

Les réseaux et moyens de mesures augmentant, il est important que les modèles puisse être conjointement validés avec les nouvelles observations. On peut alors citer comme perspectives la comparaison à de nouvelles données :

- la nouvelle génération de satellites avec capteurs dédiés à l'observation des aérosols : MODIS (*MODerate resolution Imaging Spectrometer*), POLDER (*POlarization and Directionality of the Earth's Reflectances*), MISR (*Multi-angle Imaging SpectroRadiometer*), CALIPSO (*Cloud Aerosol Lidar and Infrared Pathfinder Observation*). Les satellites permettent une grande répartition spatiale, horizontalement mais aussi verticalement grâce à l'intégration de lidar. Dans le futur, le satellites ADM-AEOLUS *Atmospheric Dynamics Mission*, dont le lancement est prévu en 2008, devrait permettre d'avoir de plus amples données en 4D, suivi par le programme ASCOPE, qui devrait débiter en 2012. Les données fournies sont de plus en plus nombreuses et portent sur de plus en plus de paramètres (distribution en taille, albédo de simple diffusion, indices). Ceux-ci devraient permettre de mieux valider les modèles sur de plus amples indicateurs et les modèles avec assimilation de données devraient être plus performants grâce à la meilleure répartition spatiale. Les projets européens GEMS et PROMOTE ont pour but d'assimiler ces données satellitaires dans des modèles de chimie-transport ;
- extension des stations au sol, et notamment création de *supersites*. Ceci permet entre autre de mieux comprendre les phénomènes à l'échelle régionale, et de fournir des données pour l'assimilation à cette échelle ou à l'échelle inférieure. La modélisation peut intervenir dans l'intégration de ces futures stations en définissant les besoins, les apports pour la prévision et leur emplacement idéal (*network design*). Une application typique est liée aux cas des réseaux de lidars.

Annexe A

Mélange externe : équations

L'objet de cette annexe est de présenter les équations de mélange externe. On décrit d'abord la coagulation puis l'extension à l'équation générale de la dynamique des aérosols.

A.1 Coagulation

Principe

On considère N types d'aérosols. Si on différencie les aérosols résultant de la coagulation entre p parmi les N aérosols, on obtient $C_N^p = \frac{N!}{(N-p)!p!}$ types d'aérosols. Le nombre de variables à considérer est évalué en multipliant par le nombre de sections discrétisant le spectre de taille des aérosols, et son nombre de points de grille... La mémoire requise pour ce genre de modèle est donc bien au-delà des capacités des ordinateurs actuels.

Cette difficulté est contournée en supposant que lorsque 2 particules en mélange externe (EM) différent coagulent (hétérocoagulent), elles donnent une particule en mélange interne (IM). N'importe quelle particule coagulant avec une IM donne aussi une IM. On considère alors un ensemble fini de N_e particules EM pouvant être composées de plusieurs espèces, les IM devant pouvoir contenir toutes les espèces possibles. L'ensemble total est alors :

$$\{EM_1, \dots, EM_{N_e}, IM\}$$

soit $N_f = N_e + 1$ familles.

Le schéma supposé pour le processus de coagulation peut être résumé de la manière suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} EM_i + EM_i \rightarrow EM_i \text{ pour } i = 1, \dots, N_e \\ IM + IM \rightarrow IM \\ EM_i + EM_j \rightarrow IM \quad \text{si } i \neq j \\ EM_i + IM \rightarrow IM \text{ pour } i = 1, \dots, N_e \end{array} \right. \quad (\text{A.1})$$

Équations continues

Les aérosols sont considérés comme sphériques et on choisit la masse comme variable de taille.

On définit les fonctions G et P qui décrivent respectivement les termes de *gain* et de *perte* par coagulation :

$$G(f, g)(m) \triangleq \int_0^m \beta_{m-m', m'} f(m-m') g(m') dm' \quad (\text{A.2})$$

$$P(f, g)(m) \triangleq f(m) \int_0^\infty \beta_{m, m'} g(m') dm' \quad (\text{A.3})$$

On remarque que G et P sont bilinéaires ; G est de plus symétrique ; $\beta_{m, m'}$ est le noyau de coagulation de deux particules de masses respectives m et m' .

Soit $n^F(m, x, t)$ la distribution en nombre des aérosols de la famille F de masse comprise entre m et $m + dm$, $q_i^F(m, x, t)$ la distribution en concentration du composant i dans les aérosols de famille F de masse comprise entre m et $m + dm$. Alors $G(n, n)$ (respectivement $P(n, n)$) correspond au gain (respectivement à la perte) en nombre par coagulation et $G(q_i, n)$ (respectivement $P(q_i, n)$) correspond au gain (respectivement à la perte) en composé i par coagulation.

Soit la distribution totale

$$n_{tot} = n^{IM} + \sum_{k=1}^{N_e} n^{EM_k} = \sum_{k=1}^{N_f} n^{EM_k} \quad (\text{A.4})$$

où l'on a défini :

$$EM_{N_f} = IM \quad (\text{A.5})$$

On a alors comme équations d'évolution à partir de (A.1) :

– Pour $k = 1, \dots, N_e$ et pour chaque composant i :

$$\frac{\partial n^{EM_k}}{\partial t} = \underbrace{\frac{1}{2} G(n^{EM_k}, n^{EM_k})}_{\text{Gain homogène}} - \underbrace{P(n^{EM_k}, n_{tot})}_{\text{Perte par coagulation avec tous les aérosols}} \quad (\text{A.6})$$

$$\frac{\partial q_i^{EM_k}}{\partial t} = \underbrace{G(q_i^{EM_k}, n^{EM_k})}_{\text{Gain homogène}} - \underbrace{P(q_i^{EM_k}, n_{tot})}_{\text{Perte par coagulation avec tous les aérosols}} \quad (\text{A.7})$$

– Pour la famille IM et pour chaque composant i :

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial n^{IM}}{\partial t} = & \underbrace{\frac{1}{2}G(n^{IM}, n^{IM})}_{\text{Gain homogène}} + \underbrace{G(n^{IM}, \sum_{k=1}^{N_e} n^{EM_k})}_{\text{Gain hétérogène entre IM et EM}} \\
 & + \underbrace{\sum_{\substack{k, j = 1 \\ k < j}}^{N_e} G(n^{EM_k}, n^{EM_j})}_{\text{Gain hétérogène entre deux EM}} - \underbrace{P(n^{EM_k}, n_{tot})}_{\text{Perte par coagulation avec tous les aérosols}} \quad (A.8)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial q_i^{IM}}{\partial t} = & \underbrace{G(q_i^{IM}, n^{IM})}_{\text{Gain homogène}} \\
 & + \underbrace{\sum_{\substack{k, j = 1 \\ k \neq j}}^{N_f} G(q_i^{EM_k}, n^{EM_j})}_{\text{Part de } EM_k \text{ gagnée par coagulation hétérogène avec } EM_j} \\
 & - \underbrace{P(q_i^{IM}, n_{tot})}_{\text{Perte par coagulation avec tous les aérosols}} \quad (A.9)
 \end{aligned}$$

Notons que le facteur $\frac{1}{2}$ devant les gains homogènes se justifie car $f = g$ dans la définition A.2 et l'on compte deux fois le même gain en parcourant l'intégrale.

Discrétisation des équations

- On se place dans le cadre d'une approche sectionnelle.

On discrétise en taille les aérosols en N_s sections.

On introduit les coefficients de partition associés à la coagulation : $f_{i,j,k}$ (voir la section 1.2.3.2). est la fraction de masse gagnée dans la section k par coagulation entre une particule de la section i et une particule de la section j . Ces coefficients ne dépendent pas des familles considérées pour la coagulation car ce sont des coefficients de répartition issus d'un choix arbitraire ne dépendant pas de la composition chimique. Par contre, les noyaux de coagulation $\beta_{i,j}$ dépendent des familles qui coagulent et $\beta_{i,j}^{F_1, F_2}$ représente le noyau de coagulation entre un aérosol de type F_1 dans la section i et un aérosol de type F_2 dans la section j .

On a alors, pour les sections $s = 1, \dots, N_s$ et pour l'espèce c :

- Pour chaque famille EM $f = 1, \dots, N_e$:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial q_{c,s}^f}{\partial t} = & \underbrace{\sum_{j_s=1}^{s-1} \sum_{k_s=1}^s f_{j_s,k_s,s} \beta_{j_s,k_s}^{f,f} q_{c,j_s}^f n_{k_s}^f}_{(I)} - \underbrace{q_{c,s}^f \sum_{j_s=1}^{N_s} \underbrace{(1 - f_{s,j_s,s})}_{\text{ce qui ne reste pas dans } s} \beta_{s,j_s}^{f,f} n_{j_s}^f}_{(II)} \\
 & - \underbrace{q_{c,s}^f \sum_{j_s=1}^{N_s} \sum_{\substack{if=1 \\ if \neq f}}^{N_f} \beta_{s,j_s}^{f,if} n_{j_s}^{if}}_{(III)} \quad (A.10)
 \end{aligned}$$

On a, par ailleurs, $q_{c,s}^{EMf} = 0$ pour toute section s si c n'est pas un composant de la famille EM_f .

Le terme (I) est le gain homogène : la première somme sur les sections ne doit pas aller jusqu'à s car ce qui est déjà dans la section s ne peut pas être gagné. Le terme (II) est la perte par coagulation homogène : on a donc un coefficient de répartition puisque ce qui reste dans la section s n'est pas perdu.

Le terme (III) est la perte par coagulation (strictement) hétérogène : on n'a pas de coefficient de répartition puisque ce qui part de n'importe quelle section ne reste pas dans le bilan de la famille dans cette section.

- Pour la famille IM, $f = N_f$:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial q_{c,s}^{N_f}}{\partial t} = & \underbrace{\sum_{j_s=1}^{s-1} \sum_{k_s=1}^s q_{c,j_s}^{N_f} \sum_{i_f=1}^{N_f} f_{j_s,k_s,s} \beta_{j_s,k_s}^{N_f,i_f} n_{k_s}^{i_f}}_{(I)} + \underbrace{\sum_{i_f=1}^{N_e} \sum_{j_f=1}^{N_f} \sum_{j_s=1}^s \sum_{k_s=1}^s f_{j_s,k_s,s} \beta_{j_s,k_s}^{i_f,j_f} q_{c,j_s}^{N_{i_f}} n_{k_s}^{j_f}}_{(II)} \\
 & - \underbrace{q_{c,s}^{N_f} \sum_{i_f=1}^{N_f} \sum_{\substack{j_s=1 \\ s \neq N_s}}^{N_s} \underbrace{(1 - f_{s,j_s,s})}_{\text{ce qui ne reste pas dans } s} \beta_{s,j_s}^{N_f,i_f} n_{j_s}^{i_f}}_{(III)} \quad (A.11)
 \end{aligned}$$

Le terme (I) est le terme de gain par coagulation homogène : on ne compte pas la participation en q des aérosols de la section s coagulant entre eux, puisque ce qui reste dans la section n'est pas un gain.

Le terme (II) est le terme de gain hétérogène (avec les EM) : on compte la participation en q des EM de la section s , car ils appartenaient à la même section mais d'une autre distribution, c'est donc un gain pour IM.

Le terme (III) est le terme de perte. On compte tout sauf pour la dernière section, puisque tout ce qui est dans la section N_s reste dans cette section (pas de grossissement de la dernière section).

- L'intégration en temps peut être réalisée à l'aide d'un schéma semi-implicite, dont on rappelle brièvement le principe, décrit plus précisément dans Jacobson et al. [1994].

On a classiquement :

$$\frac{\partial q_{c,s}^f}{\partial t}(t_{n+1}) \simeq \frac{(q_{c,s}^f)^{n+1} - (q_{c,s}^f)^n}{\Delta t} \quad (\text{A.12})$$

où Δt est le pas de temps avec la suite de temps discrétisés $t_n = n\Delta t$. On note $(q_{c,s}^f)^n$ l'approximation numérique de $q_{c,s}^f$ à t_1

Les équations A.10 et A.11 se mettent sous la forme de production/consommation :

$$\frac{\partial q_{c,s}^f}{\partial t} = P - q_{c,s}^f L \quad (\text{A.13})$$

Le schéma semi-implicite consiste à expliciter P et L (P et L sont évalué en t_n) et à impliciter $q_{c,s}^f$ ($q_{c,s}^f$ est évalué en t_{n+1}). En ajoutant à cela la condition de conservation de la masse on obtient alors les schémas suivants :

– Pour $f = 1, \dots, N_e$

$$(q_{c,s}^f)^{n+1} = \frac{(q_{c,s}^f)^n + \Delta t \sum_{j=1}^{s-1} \sum_{k=1}^s f_{js,ks,s} \beta_{js,ks}^{f,f} (q_{c,j_s}^f)^{n+1} (n_{c,k_s}^f)^n}{1 + \Delta t \sum_{j=1}^{N_s} \left[(1 - f_{s,j_s,s}) \beta_{s,j_s}^{f,f} (n_{c,j_s}^f)^n + \sum_{\substack{i_f=1 \\ i_f \neq f}}^{N_f} \beta_{s,j_s}^{f,i_f} (n_{c,j_s}^{i_f})^n \right]} \quad (\text{A.14})$$

– Pour $f = N_f$

$$(q_{c,s}^{N_f})^{n+1} = \frac{(q_{c,s}^{N_f})^n + \Delta t \sum_{i_f=1}^{N_f} \sum_{k=1}^s (n_{c,k_s}^{i_f})^n \left\{ \sum_{j=1}^s f_{js,ks,s} \beta_{js,ks}^{N_f,i_f} (q_{c,j_s}^{N_f})^{n+1} + \sum_{i_e=1, i_e \neq i_f}^{N_e} \sum_{j=1}^s f_{js,ks,s} \beta_{js,ks}^{N_f,i_e} (q_{c,j_s}^{i_e})^{n+1} \right\}}{1 + \Delta t \sum_{i_f=1}^{N_f} \sum_{j=1}^{N_s} (1 - f_{s,j_s,s}) \beta_{s,j_s}^{N_f,i_f} (n_{c,j_s}^{i_f})^n} \quad (\text{A.15})$$

Noyau de coagulation

Dans le paragraphe précédent, nous avons supposé que le noyau de coagulation $\beta_{i,j}$ entre deux aérosols de deux sections i et j dépendait des familles auxquelles appartiennent les aérosols en question. Nous rappelons ici les différentes formules du noyau de coagulation brownienne (celle-ci étant la plus importante) et nous allons préciser la dépendance à la distribution.

Chaque section i correspond pour chaque distribution à un intervalle en masse $[m_i - \frac{\Delta m}{2}, m_i + \frac{\Delta m}{2}]$. Le volume V_i et le rayon r_i de la section sont donnés par :

$$V_i = \frac{m_i}{\rho}, \quad r_i = \frac{3}{4\pi} \frac{m_i}{\rho} \quad (\text{A.16})$$

où ρ est la densité de l'aérosol. Comme celle-ci dépend de la composition de l'aérosol, qui dépend de la famille F à laquelle il appartient, on a finalement $V_i(F)$ et $r_i(F)$.

On considère la coagulation entre une particule appartenant à la famille F_1 et à la section i (de masse m_i et de rayon $r_i^{F_1}$) et une particule appartenant à la famille F_2 et à la section j (de masse m_j et de rayon $r_j^{F_2}$). En régime transitoire, on a la formule

d'interpolation de Fuchs :

$$\beta_{i,j}^{F_1,F_2} = \frac{4\pi(r_i^{F_1} + r_j^{F_2})(D_i^{F_1} + D_j^{F_2})}{\frac{r_i^{F_1} + r_j^{F_2}}{r_i^{F_1} + r_j^{F_2} + \left((\delta_i^{F_1})^2 + (\delta_j^{F_2})^2\right)^{\frac{1}{2}}} + \frac{4(D_i^{F_1} + D_j^{F_2})}{(\overline{v_i^2} + \overline{v_j^2})^{\frac{1}{2}}(r_i^{F_1} + r_j^{F_2})}} \quad (\text{A.17})$$

où

- D_k est le coefficient de diffusion de la particule donné par :

$$D_k = \frac{k_b T}{6\pi r_i^F} \left\{ 1 + Kn_i \exp \left[A + B \exp \left(-CKn_i^{-1} \right) \right] \right\} \quad (\text{A.18})$$

$Kn_i = \lambda_g / r_k^F$ est le nombre de Knudsen, où λ_g est le libre parcours moyen d'une molécule de gaz. On voit donc que D_k dépend aussi de la famille de la particule.

- $\overline{v_k}$ est la vitesse thermique moyenne d'une particule donnée par :

$$\overline{v_k} = \left(\frac{8k_B T}{\pi m_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.19})$$

m_i ne dépend de la famille que si l'on discrétise différemment le spectre de masse pour chaque famille.

- δ_k est définie comme la distance moyenne du centre d'une sphère atteinte par des particules quittant la surface de la sphère et parcourant une distance de libre parcours moyen λ_k :

$$\delta_k = \frac{\left\{ (2r_k^F + \lambda_k)^3 - (4(r_k^F)^2 + \lambda_k^2)^{\frac{3}{2}} \right\}}{6r_k^F \lambda_k} - 2r_k^F \quad (\text{A.20})$$

où l'on voit que δ_k dépend de la famille. De plus :

$$\lambda_k = \frac{8D_k^F}{\pi \overline{v_k}} \quad (\text{A.21})$$

Pour le régime continu on a :

$$\beta_{i,j}^{F_1,F_2} = 4\pi(r_i^{F_1} + r_j^{F_2})(D_i^{F_1} + D_j^{F_2}) \quad (\text{A.22})$$

et en régime moléculaire libre on a :

$$\beta_{i,j}^{F_1,F_2} = \pi(r_i^{F_1} + r_j^{F_2})^2 \left(\overline{v_i^2} + \overline{v_j^2} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{A.23})$$

On voit donc qu'il faut avoir l'expression de la densité pour chaque famille. Celle-ci peut être calculée pour chaque distribution (c'est à dire pour chaque famille et chaque classe de taille) à partir des densités propres des composants. On renvoie à Jacobson [2003] pour plus de détails.

A.2 Condensation/évaporation

Les ensembles désignent ici les indices des espèces considérées. Soit $\mathcal{C}$ l'ensemble des espèces condensables. Habituellement (hypothèse IM) avec une seule famille F , on a :

$$\frac{\partial n^F(m, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial m} [I_0(m, t)n^F(m, t)] = 0 \quad (\text{A.24})$$

et pour chaque composant c de la famille F :

$$\frac{\partial q_c^F(m, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial m} [I_0(m, t)q_c^F(m, t)] = I_c(m, t)n^F(m, t) \quad (\text{A.25})$$

avec

$$I_0(m, t) = \sum_{i \in \mathcal{C}} I_i^F(m, t) \quad (\text{A.26})$$

où $I_i^F(m, t)$ est le taux de condensation de l'espèce i sur l'aérosol.

On a la formule suivante :

$$I_i^F(m, t) = C^F * \left(c_i^g - (c_i^{eq})^F \eta(d_p^F) \right) \quad (\text{A.27})$$

où

$$C^F = \begin{cases} 2\pi d_p^F D_i & \text{en régime continu } (Kn_i \leq 0.01) \\ 2.5 \times 10^{-1} \pi \bar{c} \alpha (d_p^F)^2 & \text{en régime cinétique } (Kn_i \geq 5) \\ 2\pi D_i d_p^F f(Kn_i, \alpha) & \text{en régime transitoire} \end{cases} \quad (\text{A.28})$$

Les variables suivantes sont utilisées :

- D_i est le coefficient de diffusion de l'espèce i dans l'air.
- α_i est le coefficient d'accommodation qui dépend de l'espèce i .
- d_p^F est le diamètre de la particule.
- $\bar{c}$ est la vitesse moyenne de l'espèce i .
- $Kn_i = \frac{2\lambda_i}{d_p^F}$ est le nombre de Knudsen.
- c_i^g est la concentration de l'espèce i ambiante.
- $(c_i^{eq})^F$ est la concentration à l'équilibre du gaz i à la surface de l'aérosol, donc ne dépend que de la famille F à laquelle appartient l'aérosol.

De plus $\eta(d_p^F)$ est le coefficient de Kelvin et $f(Kn_i, \alpha)$ suit la théorie de Dahneke (Dahneke [1983]) :

$$f(Kn_i, \alpha) = \frac{1 + Kn_i}{1 + \frac{2Kn_i}{\alpha}(1 + Kn_i)} \quad (\text{A.29})$$

En général, lorsqu'on modélise en mélange externe :

- soit on ne prend pas en compte la condensation (Jacobson et al. [1994]). En effet, on considère que seule la coagulation mélange les particules (hétérocoagulation), et c'est ce phénomène que l'on veut étudier ;
- soit on prend en compte la condensation (Jacobson [2002], Jacobson [2003], Jacobson et Seinfeld [2004]), en l'appliquant aux familles indépendamment les unes des autres. Il est alors évident qu'après condensation, toutes les particules issues

de toutes les familles contiendront les espèces condensables. Il est alors inutile de considérer des familles n'admettant pas toutes ces espèces car ces familles disparaîtraient instantanément.

Il faut donc que chaque famille admettent toutes les espèces condensables $\mathcal{C}$ ou aucune (Jacobson [2003]). On résout alors la c/e séquentiellement.

On a donc pour chaque famille F :

$$\frac{\partial n^F(m, t)}{\partial t} = - \underbrace{\frac{\partial}{\partial m} [I_0^F(m, t) n^F(m, t)]}_{\text{déplacement sur le spectre}} \quad (\text{A.30})$$

$$\frac{\partial q_c^F(m, t)}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial m} \left[\underbrace{I_0^F(m, t) q_c^F(m, t)}_{\text{déplacement sur le spectre}} + \underbrace{I_c^F(m, t) n^F(m, t)}_{\text{Gain par condensation}} \right] \quad (\text{A.31})$$

A.3 Nucléation

On considère que la nucléation produit des particules de taille m_0 , qui grossiront ensuite par condensation ou coagulation. Cela se traduit par l'équation suivante :

$$\frac{\partial n(m, t)}{\partial t} = J_0(m) \delta(m - m_0). \quad (\text{A.32})$$

J_0 est le taux de nucléation.

On ne considère ici que la nucléation homogène homomoléculaire. Donc pour chaque espèce semi-volatile i , on a un taux de nucléation $J_i(t)$ qui dépend de la concentration de cette espèce (voir Jacobson [1999]).

Pour la distribution massique on a donc :

$$\frac{\partial q_i(m, t)}{\partial t} = m_i(m, t) J_i(t) \delta(m - m_0). \quad (\text{A.33})$$

Tous les termes $J_i(m) \delta(m - m_0)$ et $m_i(m, t) J_i(t) \delta(m - m_0)$ sont donc à attribuer à une seule famille adéquate (à défaut la famille IM).

A.4 Transport et GDE

Pour résumer, on a les équations suivantes :

– Distribution numérique d'aérosols :

$$\frac{\partial n^{EM_f}}{\partial t}(m, t) = \left(\frac{\partial n^{EM_f}}{\partial t} \right)_{coag}(m, t) + \left(\frac{\partial n^{EM_f}}{\partial t} \right)_{c/e}(m, t) \quad (\text{A.34})$$

$$\frac{\partial n^{IM}}{\partial t}(m, t) = \left(\frac{\partial n^{IM}}{\partial t} \right)_{coag}(m, t) + \left(\frac{\partial n^{IM}}{\partial t} \right)_{c/e}(m, t) + \left(\frac{\partial n^{IM}}{\partial t} \right)_{nucl}(m, t) \quad (\text{A.35})$$

– Distribution massique d'aérosol pour chaque composant c :

$$\frac{\partial q_c^{EM_f}}{\partial t}(m, t) = \left(\frac{\partial q_c^{EM_f}}{\partial t} \right)_{coag}(m, t) + \left(\frac{\partial q_c^{EM_f}}{\partial t} \right)_{c/e}(m, t) \quad (\text{A.36})$$

$$\frac{\partial q_c^{IM}}{\partial t}(m, t) = \left(\frac{\partial q_c^{IM}}{\partial t} \right)_{coag}(m, t) + \left(\frac{\partial q_c^{IM}}{\partial t} \right)_{c/e}(m, t) + \left(\frac{\partial q_c^{IM}}{\partial t} \right)_{nucl}(m, t) \quad (\text{A.37})$$

– L'équation pour la concentration gazeuse en espèce semi-volatile i reste inchangée par rapport à Debry [2004] :

$$\frac{\partial c_i^g}{\partial t} = -m_i(m_0, t)J_0(t) - \int_{m_0}^{\infty} (I_i n_{tot})(m, t) dm \quad (\text{A.38})$$

– Les conditions aux limites sont :

$$n(0, t) = 0 \text{ et } n(m, 0) = n_0(m). \quad (\text{A.39})$$

Les termes $\left(\frac{\partial n^{EM_f}}{\partial t} \right)_{coag}$, $\left(\frac{\partial n^{EM_f}}{\partial t} \right)_{c/e}$, $\left(\frac{\partial n^{IM}}{\partial t} \right)_{coag}$, $\left(\frac{\partial n^{IM}}{\partial t} \right)_{c/e}$, $\left(\frac{\partial n^{IM}}{\partial t} \right)_{nucl}$, $\left(\frac{\partial q_c^{EM_f}}{\partial t} \right)_{coag}$, $\left(\frac{\partial q_c^{EM_f}}{\partial t} \right)_{c/e}$, $\left(\frac{\partial q_c^{IM}}{\partial t} \right)_{coag}$, $\left(\frac{\partial q_c^{IM}}{\partial t} \right)_{c/e}$ et $\left(\frac{\partial q_c^{IM}}{\partial t} \right)_{nucl}$ sont respectivement donnés par les équations A.6, A.30, A.8, A.30, A.32, A.7, A.31, A.9, A.31 et A.33.

Annexe B

Validation sur l'Europe

Cette annexe reprend les résultats de l'article :

Sartelet, K. N., Debry, E., Fahey, K. M., Roustan, Y., Tombette, M., et Sportisse, B. (2007c). Simulation of aerosols and gas-phase species over Europe with the Polyphe-mus system. Part I : model-to-data comparison for 2001. *Atmos. Env.*, 29 :6116–6131.

On montre ici les résultats pour les particules et espèces associées, ainsi que pour les gaz précurseurs des aérosols (SO_2 , NO_x , NH_3 , HNO_3).

Dans cette section, nous montrons un ensemble large de comparaisons de statistiques entre modèle et mesures. Les mesures sont extraites de trois bases de données européennes (EMEP, AirBase et BDQA). Les critères de performance sont vérifiés pour l'ozone (voir Sartelet et al. [2007c]) et pour les particules (PM pour *Particulate Matter* en anglais) et leurs composants inorganiques. Les comparaisons des corrélations et des RMSE (erreurs quadratiques) avec celles obtenues par d'autres modèles pour l'Europe sur la même période (2001) indiquent une bonne performance du modèle.

La plupart des normes en qualité de l'air portent sur la masse des PM. C'est le cas pour les standards de l'EPA (*Environmental Protection Agency*) aux États-Unis et aussi en Europe avec le programme CAFE (*Clean Air For Europe*). Les modèles sont des outils puissants pour évaluer les effets des programmes de réduction d'émissions de particules. Cependant, afin d'avoir confiance en ces modèles, il est indispensable de les valider sur des données observées.

Au cours de la décennie passée, de nombreuses études ont été faites pour évaluer la capacité des modèles à reproduire la composition et la distribution spatio-temporelle des aérosols à l'échelle régionale et urbaine (par exemple Cousin et al. [2005]; Hodzic et al. [2006a]; Zhang et al. [2006]; Vautard et al. [2007]). Plusieurs modèles sont maintenant disponibles en Europe et ont été validés et comparés pour les espèces gazeuses et pour les aérosols. Parmi d'autres, on citera EMEP (Simpson et al. [2003]), LOTOS-EUROS (Schaap et al. [2004a], Schaap et al. [2004b]), EURAD (Ackermann et al. [1995]), DREAM (Brandt [1998]) et CHIMERE (Schmidt et al. [2001]). Ceux-ci ont déjà été testés avec des mesures chimiques et optiques (par exemple De Meij et al. [2006]; Hodzic et al. [2006b]) fournies par des réseaux au sol et des données satellitaires. Certains modèles ont été évalués pour une année entière sur l'Europe.

Par exemple, Schaap et al. [2004a] et Schaap et al. [2004b] ont simulé la distribution d'aérosols sur l'Europe pour l'année 1995 et Bessagnet et al. [2004] pour l'année 2001, mais ils n'ont tenu compte ni des sels de mer ni des émissions naturelles de poussières. Dans Van Loon et al. [2004] sept modèles sont comparés sur l'Europe pour les années 1999 et 2001 pour l'ozone, les NO_x , les aérosols inorganiques et leurs précurseurs. Un exercice spécifique (le programme EURODELTA) a aussi été conduit afin d'analyser les réponses de différents modèles aux différents scénarios d'émissions. Dans ce but, les modèles sont comparés entre eux et aux mesures d'ozone pour l'année 2001 (Van Loon et al. [2007]).

B.1 Configuration

Domaine

Les simulations sont conduites sur l'Europe. Les coordonnées du point sud-ouest sont (10.75°O , 34.75°N) en longitude/latitude. Le domaine couvre une aire de $33.5^\circ \times 23^\circ$ avec un pas de 0.5° en longitude et en latitude. On considère cinq niveaux verticaux du sol à 3000 m d'altitude. Les hauteurs des interfaces sont 0 m, 50 m, 600 m, 1200 m, 2000 m et 3000 m. Il est à noter que la résolution verticale est donc relativement grossière.

Données météorologiques

Les données météorologiques sont fournies par le Centre Européen pour la Prévision à Moyen Terme (CEEPMT, 31 niveaux verticaux avec une résolution verticale de $0.36^\circ \times 0.36^\circ$ et un pas de temps de trois heures). La diffusion verticale est calculée en utilisant la paramétrisation de Troen et Mahrt (Troen et Mahrt [1986]) pour la couche limite, et la paramétrisation de Louis (Louis [1979]) au-dessus. Le type de terrain est donné par la carte de recouvrement terrestre de l'USGS (*United States Geological Survey*) sur 24 catégories.

Conditions aux limites

Pour les conditions aux limites, les moyennes journalières sont extraites des sorties typiques sur un an du modèle global Mozart 2 (Harrowith et al. [2003]) pour les gaz, et des sorties du modèle GOCART (*Goddard Chemistry Aerosol Radiation and Transport*, Chin et al. [2000]) pour l'année 2001 pour le sulfate, les poussières, le carbone suie et le carbone organique.

40% du carbone organique est supposé être primaire. Les 60% restants sont distribués également sur les huit espèces organiques de SIREAM en base molaire. Les conditions aux limites pour le sel de mer sont aussi fournies par GOCART, mais ne sont pas utilisées car les émissions locales de sel de mer sont prises en compte.

Comme recommandé dans Vautard et al. [2005], les conditions aux limites de poussière sont diminuées drastiquement (ici divisées par 4), car les événements de poussière sont très sporadiques et l'utilisation de moyennes peut conduire à une sures-

timination de leur concentration le reste du temps.

Les conditions aux limites pour l'ammonium sont déduites des conditions aux limites de sulfate en supposant l'électroneutralité du sulfate et de l'ammonium. GOCART fournit seulement les concentrations de sulfate et de carbone. Celles-ci ont besoin d'être redistribuées sur les 5 sections du module d'aérosol. On suppose que les concentrations de GOCART suivent une distribution trimodale de paramètres :

- ($N_1 = 8128 \times 10^6 \text{ m}^{-3}$, $d_1 = 0.014 \text{ }\mu\text{m}$, $\sigma_1 = 1.92$) pour le premier mode,
- ($N_2 = 4633 \times 10^6 \text{ m}^{-3}$, $d_2 = 0.045 \text{ }\mu\text{m}$, $\sigma_2 = 1.87$) pour le deuxième,
- et ($N_3 = 1235 \times 10^6 \text{ m}^{-3}$, $d_3 = 0.162 \text{ }\mu\text{m}$, $\sigma_3 = 1.71$) pour le troisième.

N_i est le nombre de particules dans le mode, d_i le diamètre géométrique moyen et σ_i l'écart type géométrique (Putaud et al. [2004]). On intègre cette distribution lognormale pour avoir le pourcentage de la masse allouée à chaque section. Pour les concentrations de poussière, GOCART fournit les concentrations pour 5 sections allant de $0.1 \text{ }\mu\text{m}$ à $10 \text{ }\mu\text{m}$. Pour chaque section de GOCART, le pourcentage de la masse allouée à chaque section est calculé de façon similaire au sulfate et au carbone. La distribution trimodale est intégrée ensuite sur chaque section.

Émissions des gaz

Les émissions anthropiques sont générées à partir de l'inventaire expert d'EMEP pour 2001. Ces émissions sont données en masse totale par an, il faut donc les redistribuer sur la grille temporelle du modèle.

Une distribution temporelle typique (GENEMIS [1994]) des émissions, donnée pour chaque mois, chaque jour et chaque heure est appliquée à chaque secteur d'émission (ou SNAP : *Selected Nomenclature for Air Pollution*), sauf pour la SNAP 10 (agriculture) où les facteurs mensuels et horaires d'émissions sont issus de Schaap [2003] (pages 4-64). Les espèces de l'inventaire sont séparées en espèces réelles en utilisant des coefficients de spéciation (Passant [2002]).

Les émissions de NO_x sont séparées en 90% de NO, 9.2% de NO_2 et 0.8% de HONO. Les émissions de SO_x sont séparées en 95% de SO_2 et 5% de H_2SO_4 (en concentration molaire) suivant Simpson et al. [2003].

L'agrégation en espèces du modèle des COV (pour le mécanisme RACM) est faite en suivant Middleton et al. [1990].

La déposition du NH_3 est sous-estimée car les émissions sont supposées être mélangées instantanément dans la première maille alors que les gradients de surface de NH_3 peuvent être extrêmement forts. Pour prendre en compte cet effet, 25% des émissions de NH_3 sont déposés localement (Tsyro [2001], Loubet et Cellier [2000]).

Les émissions biogéniques sont calculées suivant Simpson et al. [1999]. Deux tiers des émissions de terpènes sont alloués aux α -pinènes et un tiers aux limonènes (Johnson et al. [2006]).

Émissions des aérosols

Les émissions « expert » d'EMEP sont utilisées (gaz, $PM_{2.5}$ et PM *coarse*) pour l'année 2001.

On suit les recommandations de Simpson et al. [2003] pour la redistribution sur les sections en taille et sur les espèces chimiques du modèle (section 1.3.8.1) :

- La fraction de PM dans le mode grossier est attribuée aux poussières minérales.
- La fraction des $PM_{2.5}$ est d'abord distribuée chimiquement en 3 espèces : poussière minérale (MD), aérosols organiques primaires (POA) et carbone suie (PBC) par catégorie d'émissions ou code SNAP. Ces trois espèces contribuent pour environ 35% pour les poussières, 45% pour les POA et 20% pour le BC de la masse totale de $PM_{2.5}$. Ces émissions sont ensuite distribués sur deux modes (le mode d'Aitken et le mode d'accumulation). La redistribution de ces quantités sur les sections du modèle est basée sur l'hypothèse que chaque section n'appartient qu'à un mode. Les émissions d'un mode sont ensuite réparties également entre les sections appartenant à ce mode.

Les émissions de sel de mer sont paramétrisées suivant (Monahan et al. [1986], section 1.3.8.2), en modélisant la génération de sel de mer par évaporation de jets d'eau de mer produites par éclatement de bulles durant la formation de vagues grâce au vent de surface. La masse de sel de mer émise est supposée être composée de 55.025% de chlore, 39.33% de sodium et 7.68% de sulfate (Seinfeld et Pandis [1998]). Bien que le sel de mer est fait de seulement 30.61% de sodium (si l'on se base sur la composition de l'eau de mer), le pourcentage de sodium est pris supérieur ici. Dans l'atmosphère réelle, les cations tels que le magnésium et le calcium vont aussi contribuer à la composition du sel de mer. Comme ces cations ne sont pas pris en compte dans notre modèle, le pourcentage de sodium est augmenté artificiellement pour garder l'électroneutralité des particules.

B.2 Réseaux de mesures

Les résultats du modèle sont comparés aux données observées fournies par trois bases de données :

- La base de données EMEP, disponible sur le site web du Centre de Coordination Chimique d'EMEP (EMEP/CCC) à l'adresse <http://www.emep.int> ;
- la base de données AirBase, disponible sur le site web de Agence Européenne pour l'Environnement (EEA) à l'adresse <http://air-climate.eionet.europa.eu/databases/airbase> ;
- La base de données BDQA (« Base de Données Qualité de l'Air ») qui couvre la France. Des informations sont disponibles à l'adresse <http://www.atmonet.org/>.

Les positions des stations sont données en figure B.1 pour chacune des trois bases de données.

Les sites de mesure du réseau d'EMEP sont supposés être représentatifs des concentrations régionales de fond (Torseth et Hov [2003]). Les données d'AirBase contiennent des observations du réseau européen pour la mesure de la qualité de l'air EuroAirnet. Pour nos comparaisons, seules les stations estampillées « de fond » ont été utilisées. Toutefois, on doit garder à l'esprit qu'une station « de fond » n'a pas exactement le même sens selon AirBase et EMEP. Dans AirBase, bien que le trafic et les stations industrielles aient été exclues, les stations classées « de fond » peuvent être représentatives d'une station de fond urbaine ou périurbaine. Le même type de filtre a été appliqué aux données de BDQA, pour lesquelles les stations « urbaines » et « périurbaines » ont été retenues.

Les données mesurées utilisées dans cette section sont données en moyenne journalière. Comme AirBase contient des données de réseaux européens, certaines données peuvent être fournies à la fois par AirBase, BDQA ou EMEP.

Les observations sont très incertaines. En premier lieu, certains sites peuvent ne pas être représentatifs des concentrations de fond (proche d'importantes sources d'émission). En second lieu, certains sites peuvent être fortement impactés par les conditions locales (par exemple l'orographie). Enfin, l'erreur observée peut être grande à cause d'artefacts dans la méthode de mesure (on se réfère pour cela à Schaap et al. [2004a] pour une meilleure compréhension ; un des points-clés étant l'évaporation dans l'échantillonnage).

Le contenu en eau liquide des aérosols n'est pas pris en compte dans les comparaisons modèle-mesures.

Remarque B.2.1 (Diamètre de Stokes ou diamètre aérodynamique)

Les particules n'étant pas sphériques dans la réalité, le diamètre d'une particule peut être défini de plusieurs façons. Le modèle utilise le *diamètre de Stokes* d_{St} dont la définition est le diamètre d'une sphère ayant la même densité et la même vitesse de dépôt que la particule.

Or, les mesures utilisent plutôt le *diamètre aérodynamique* d_{aero} qui est défini comme le diamètre d'une sphère ayant une densité unitaire ($\rho_p = 1 \text{ g m}^{-3}$) et la même vitesse de dépôt que la particule.

On a donc

$$d_{aero} = d_{St} \times \sqrt{\frac{\rho_p C_c(d_{St})}{C_c d_{aero}}} \quad (\text{B.1})$$

avec C_c le facteur correctif de Stokes :

$$C_c(d) = 1 + \frac{2\lambda}{d} \left(1.257 + 0.4 \exp \left(-\frac{1.1d}{2\lambda} \right) \right) \quad (\text{B.2})$$

où λ est la distance du libre parcours moyen de l'air.

Pour $d \gg \lambda$ on a l'approximation :

$$d_{aero} = d_{St} \times \sqrt{\rho_p}$$

avec $\rho_p = 1.4 \text{ g m}^{-3}$. Comme $\lambda = 0.0651 \text{ } \mu\text{m}$ pour une température de 298 K et une pression de 1 atm, l'approximation est valable pour $d_{St} = 2.5 \text{ } \mu\text{m}$ (alors $d_{aero} = 2.95 \text{ } \mu\text{m}$) et $d_{St} = 10 \text{ } \mu\text{m}$ (alors $d_{aero} = 11.8 \text{ } \mu\text{m}$).

En pratique et dans toute la suite, on confond les deux et on suppose que l'erreur faite est petite devant les incertitudes liées au modèle et aux observations.

B.3 Résultats et comparaison avec d'autres modèles

B.3.1 Indicateurs statistiques

Les indicateurs clé sont les coefficients de corrélation (en %) et l'erreur quadratique moyenne (en $\mu\text{g m}^{-3}$) ou RMSE (voir l'annexe C). Un « bon » modèle sera défini par une faible RMSE et une forte corrélation.

L'EPA (EPA [1991], Russell et Dennis [2000]) recommande l'utilisation de l'erreur moyenne normalisée de biais (MNBE) et de l'erreur moyenne grossière normalisée (MNGE). Les critères de performance suggérés sont d'avoir une $\text{MNBE} \leq \pm 15\%$ et une $\text{MNGE} \leq 30\%$. Le biais indique si le modèle tend à sur- ou sous-estimer les observations, et l'erreur et la RMSE donnent une indication sur l'ampleur de cette déviation.

Selon Boylan et Russell [2006], la MNBE et la MNGE peuvent ne pas être appropriées pour évaluer les performances des modèles d'aérosols. Ils suggèrent d'utiliser à la place le biais fractionnel moyen (MFB en %) et l'erreur fractionnelle moyenne (MFE en %). Ils distinguent :

- l'*objectif* de performance d'un modèle : la MFE et la MBE sont plus petites ou égales respectivement à $+50\%$ et $\pm 30\%$, et
- le *critère* de performance du modèle : la $\text{MFE} \leq +75\%$ et la $\text{MFB} \leq \pm 60\%$.

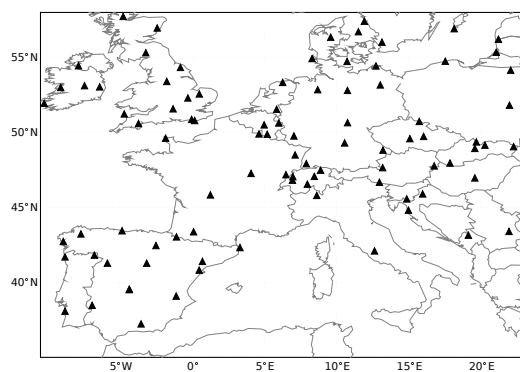
B.3.2 Distribution spatiale

La distribution spatiale des polluants sur l'Europe est montrée en figure B.2 pour les PM_{10} , les $\text{PM}_{2.5}$, les poussières, le sel de mer, le nitrate et l'ammonium. La distribution spatiale des $\text{PM}_{2.5}$ montre le même comportement que la distribution calculée par Bessagnet et al. [2004] pour l'année 1999, avec des concentrations fortes au-dessus de l'Italie, le nord-est de l'Espagne, les Pays-Bas, l'Allemagne et les pays de l'est. La distribution spatiale des PM_{10} diffère de celle de Bessagnet et al. [2004], qui n'ont pas inclus le sel de mer et les poussières. Comme le montre la figure B.2, les concentrations élevées de PM_{10} observées dans la partie sud de l'Europe sont essentiellement des poussières du Sahara, tandis que les concentrations élevées dans la partie ouest sont essentiellement dues au sel de mer.

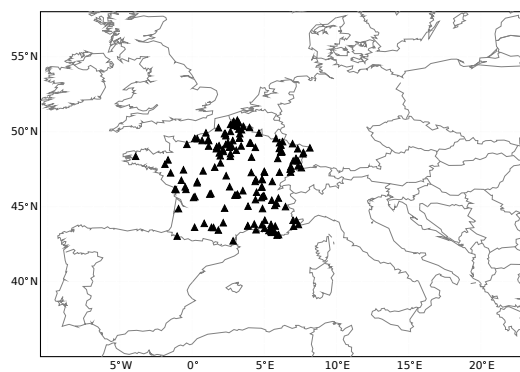
La figure B.3 montre le rapport gazeux GR (Park et al. [2004])

$$GR = \frac{[\text{NH}_3^T] - 2[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HNO}_3^T]}. \quad (\text{B.3})$$

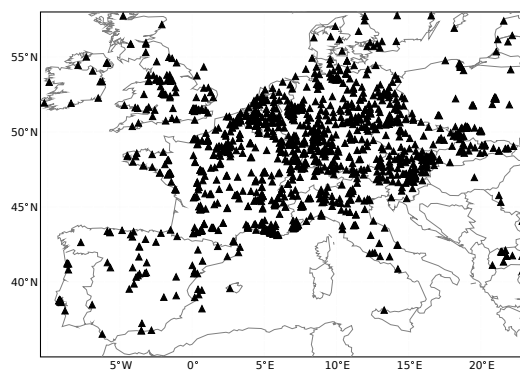
où les concentrations sont en moles, $[\text{NH}_3^T]$ est la somme de l'ammonium et de l'ammoniac, $[\text{HNO}_3^T]$ est la somme du nitrate de l'aérosol et de l'acide nitrique et $[\text{SO}_4^{2-}]$



(a) EMEP



(b) BDQA



(c) AirBase

FIG. B.1 – Positions des stations pour les base de données d'EMEP (en haut), de la BDQA (au milieu) et d'AirBase (en bas).

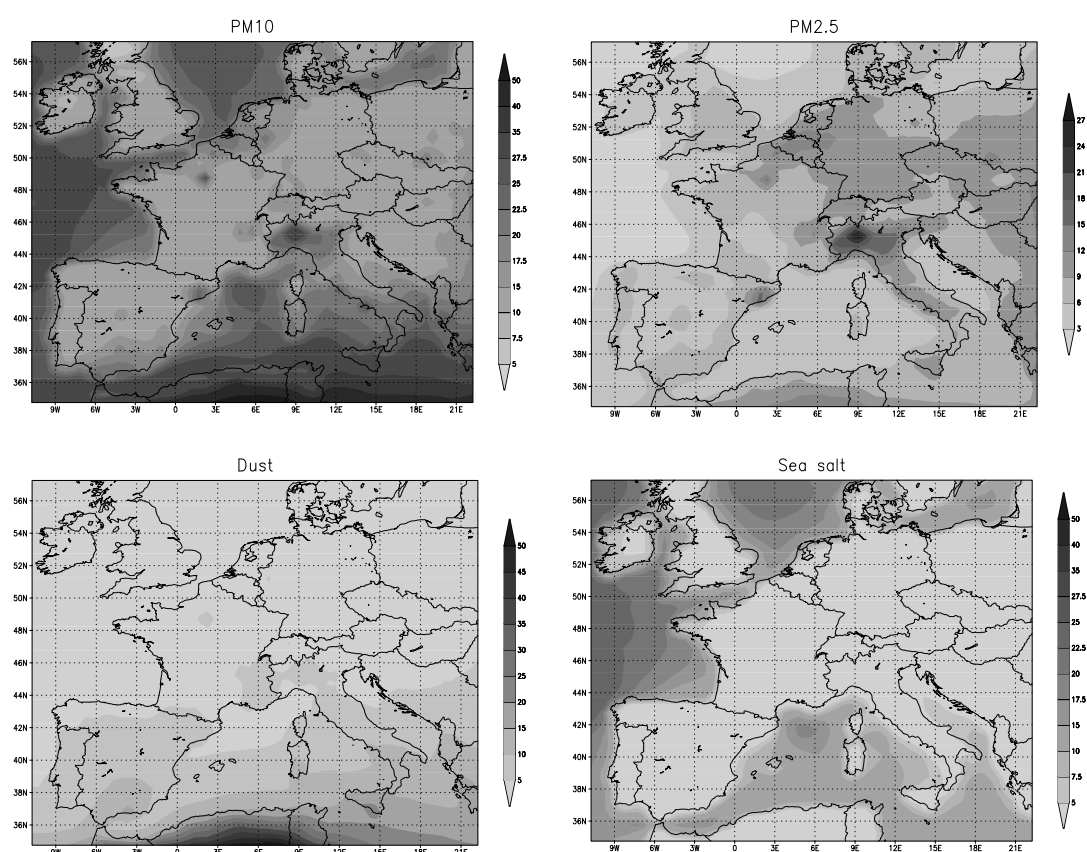


FIG. B.2 – Concentrations moyennes annuelles (en $\mu\text{g m}^{-3}$) des composants des aérosols en 2001.

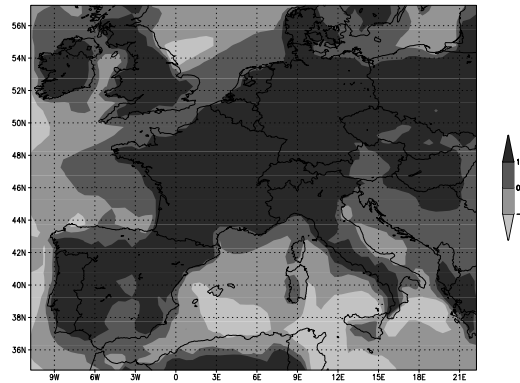


FIG. B.3 – Moyenne du rapport gazeux en 2001.

est la concentration de sulfate. Comme le montre Park et al. [2004] sur les États-Unis, les valeurs négatives de GR, qui indiquent un aérosol sulfaté acide, sont limités essentiellement au-dessus des océans. Bien que dans Park et al. [2004], sur les États-Unis, l'apport d'ammoniac limite la formation d'ammonium nitrate ($0 \leq \text{GR} \leq 1$), la formation d'ammonium nitrate en Europe est limitée par la formation d'acide nitrique ($\text{GR} \geq 1$).

B.3.3 Statistiques de moyennes annuelles

Les statistiques obtenues avec le modèle sur l'Europe en 2001 sont montrées pour les trois réseaux de mesures dans le tableau B.1 pour les gaz et le tableau B.2 pour les aérosols.

Les statistiques varient en fonction du réseau de données d'observations utilisé. Par exemple, les valeurs observées de NO_2 et de SO_2 sont trois fois plus fortes avec les stations de AirBase ou de la BDQA qu'avec les stations EMEP. Ces différences soulignent l'importance du filtrage des stations utilisé pour les comparaisons. Bien que les stations urbaines soient filtrées pour toutes les bases de données, certaines stations qui ne sont pas vraiment des stations de fond, comme les stations périurbaines, ne sont pas filtrées dans certaines bases de données.

Une inter-comparaison de sept modèles sur l'Europe en 2001 est présentée dans Van Loon et al. [2004], dans la suite citée comme TNO-04. Les mesures d'EMEP et d'Air-Base ont été utilisées pour calculer les statistiques. Les données utilisées dans ce rapport diffèrent d'un modèle à un autre, par exemple pour les données météorologiques, les conditions initiales, les émissions. Toutefois, cela fournit une bonne base pour évaluer la fiabilité des résultats obtenus avec notre modèle sur l'Europe pour l'année 2001. Les plages de valeurs pour les statistiques obtenues par tous les modèles utilisés pour TNO-04 sont données pour plusieurs espèces dans le tableau B.3.

	Données	Stations	Moyenne Obs.	Moyenne Sim.	RMSE	corr	MFB	MFE
NO ₂	EMEP	20	10.0	12.3	10.1	33.6	14	70
	AirBase	990	23.9	15.3	18.3	39.5	-38	74
	BDQA	84	21.9	13.8	18.2	38.2	-47	70
NH ₃	EMEP	3	7.4	6.3	5.4	29.5	11	52
	AirBase	9	12.9	7.4	12.9	28.4	-21	92
HNO ₃	EMEP	7	0.7	1.3	1.4	26.5	36	89
SO ₂	EMEP	43	2.0	5.2	4.8	47.5	96	105
	AirBase	956	6.4	6.9	6.5	44.5	22	70
	BDQA	10	7.8	6.6	6.4	36.4	-16	60

TAB. B.1 – Statistiques obtenus avec POLYPHEMUS sur l'Europe en 2001 pour les espèces gazeuses : nombre de stations utilisées pour calculer les statistiques, moyenne observée ($\mu\text{g m}^{-3}$), moyenne simulée ($\mu\text{g m}^{-3}$), RMSE ($\mu\text{g m}^{-3}$), corrélation (%), MFB (%) et la MFE (%)

	Données	Stations	Moyenne Obs.	Moyenne Sim.	RMSE	corr	MFB	MFE
PM ₁₀	EMEP	26	16.9	15.6	12.6	54.5	-7	50
	AirBase	529	24.9	15.4	16.6	44.0	-42	58
	BDQA	23	19.8	15.8	9.6	57.0	-25	40
PM _{2.5}	EMEP	17	12.6	8.4	8.6	54.1	-39	61
Sulfate	EMEP	57	2.5	2.1	1.7	55.8	-4	50
	AirBase	11	1.9	2.4	1.6	51.3	41	65
Nitrate	EMEP	14	2.6	4.1	3.1	41.4	32	75
	AirBase	8	3.5	4.4	2.7	71.7	8	54
Amm.	EMEP	9	1.8	2.0	1.3	51.9	20	50
	AirBase	8	1.8	2.0	0.9	74.7	15	36
Sodium	EMEP	3	1.3	3.1	3.0	62.8	67	79
Chlore	AirBase	7	0.9	3.1	3.5	69.8	83	102

TAB. B.2 – Statistiques obtenues avec POLYPHEMUS sur l'Europe en 2001 pour les aérosols : le nombre de stations utilisées pour calculer les statistiques, la moyenne observée ($\mu\text{g m}^{-3}$), la moyenne simulée ($\mu\text{g m}^{-3}$), la RMSE ($\mu\text{g m}^{-3}$), la corrélation (%), la MFB (%), et la MFE (%).

	Moyenne Obs.	Moyenne Sim.	RMSE	corrélacion
O ₃	56.0 - 57.1	57.6 - 65.2	23.1 - 28.1	54 - 69
O ₃ peak	79.6 - 79.9	68.6 - 84.6	18.1 - 22.1	73 - 83
NO ₂	14.8 - 15.7	7.0 - 16.0	11.7 - 13.9	30 - 46
SO ₂	3.2 - 3.7	2.7 - 11.0	3.2 - 10.1	39 - 49
PM ₁₀	20.0 - 20.5	9.4 - 13.8	12.4 - 15.2	38 - 55
Sulfate	2.3 - 2.8	2.0 - 3.2	1.8 - 2.9	50 - 62
Ammonium	1.1 - 1.9	0.8 - 2.4	0.8 - 2.1	44 - 56
Nitrate	1.7 - 2.9	1.5 - 2.9	1.6 - 2.7	17 - 46

TAB. B.3 – Plages de valeurs obtenues pour les moyennes observées et simulées, la RMSE et la corrélation sur l’Europe pour l’année 2001. Source : Van Loon et al. [2004].

B.3.4 Objectifs et critères de performance

Pour les PM₁₀, le critère de performance est atteint pour les trois réseaux de mesures. De plus, les résultats obtenus pour EMEP et la BDQA remplissent largement les objectifs de performance, avec la MFE et la MFB bien en-dessous des seuils fixés pour les objectifs. Même si le critère de performance a été décrit pour les PM₁₀ et les PM_{2.5}, les espèces aérosols respectent aussi ce critère (sauf le chlore). La figure B.4 montre la MFE à chaque station EMEP pour les PM_{2.5}, le sulfate, le nitrate, et l’ammonium. Pour les PM_{2.5}, l’objectif de performance n’est pas rempli pour seulement 4 stations sur 17, et le critère n’est pas rempli pour seulement 4 stations. De meilleurs résultats sont obtenus pour le sulfate et l’ammonium. Pour le sulfate, 38 stations remplissent l’objectif, et seulement 5 stations sur 57 ne remplissent pas le critère. Pour l’ammonium, 7 stations sur 9 observent l’objectif et le critère de performance. Pour le nitrate, les résultats ne sont pas aussi bons que pour le sulfate : seulement 2 stations remplissent l’objectif, et seulement 8 stations sur 14 le critère. La plupart des grandes erreurs correspondent à des concentrations faibles de nitrate ($\simeq 1 \mu\text{g m}^{-3}$).

Comparaison aux précédentes inter-comparaisons

Pour le NO₂, les valeurs observées diffèrent par un facteur 2 selon le réseau. De bons résultats sont observés avec le réseau EMEP avec une RMSE de 10. Toutefois, POLYPHEMUS présente des difficultés à reproduire les fortes concentrations obtenues avec les stations d’AirBase ou de la BDQA. Ces fortes concentrations peuvent être dues aux stations périurbaines qui n’ont pas été filtrées. Il est à noter que ces fortes concentrations sont bien plus élevées que la moyenne observée dans TNO-04 (18 contre $15 \mu\text{g m}^{-3}$). Il est donc logique que la RMSE associée à ces observations soit élevée. cependant, les corrélations sont du même ordre que celles obtenues dans TNO-04 (33.6-39.5% contre 30-46%).

Pour le SO₂, les valeurs observées diffèrent d’un facteur 3 selon le réseau. Le faibles concentrations de SO₂ observées avec le réseau d’EMEP sont largement surestimées par POLYPHEMUS (2.0 contre 5.3). Toutefois, les fortes concentrations obtenues avec AirBase et la BDQA sont bien représentées. Bien que ces fortes concentrations soient dues aux stations périurbaines non filtrées, POLYPHEMUS a tendance à surestimer les

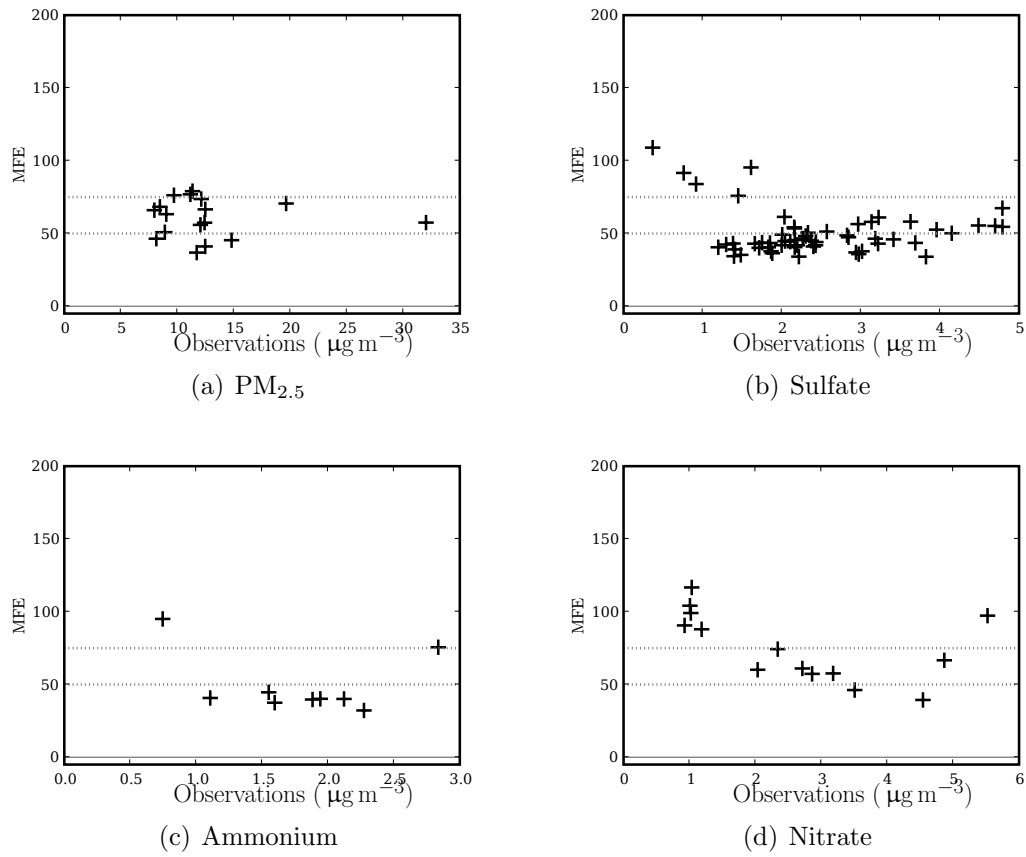


FIG. B.4 – MFE à chaque station EMEP pour les PM_{2.5} (a), le sulfate (b), le nitrate (c) et l'ammonium (d). Les lignes pointillées représentent l'objectif de performance du modèle de 50% et le critère de performance de 70%.

concentrations de SO_2 concentrations. Les RMSE (de 4.8 à 6.5 $\mu\text{g m}^{-3}$) sont du même ordre que celles de TNO-04 (qui vont de 3.2 à 10.1 $\mu\text{g m}^{-3}$), mais les corrélations sont plutôt dans la borne inférieure (36.4-47.5% contre 39-49%).

Pour les PM_{10} , les concentrations observées aux stations EMEP sont plus basses que celles observées aux stations AirBase et BDQA (16.9 contre 24.9 et 19.8 $\mu\text{g m}^{-3}$). POLYPHEMUS ne reproduit pas ces fortes concentrations. Dans TNO-04, tous les modèles ont tendance à sous-estimer les concentrations de PM_{10} . Comme l'intervalle des valeurs observées est large et que les valeurs observées de TNO-04 sont au milieu de cet intervalle, l'étendue des RMSE prédites par POLYPHEMUS est aussi large (9.6 à 16.6 $\mu\text{g m}^{-3}$ contre 12.4 à 15.2 $\mu\text{g m}^{-3}$). Toutefois, les corrélations obtenues avec POLYPHEMUS sont dans les valeurs hautes de celles de TNO-04 (44-57% contre 38-55%).

Pour le sulfate, les concentrations observées avec AirBase sont un peu plus basses que les plus basses concentrations observées de TNO-04 (1.9 contre 2.3 $\mu\text{g m}^{-3}$). Les RMSE obtenue avec POLYPHEMUS sont un peu plus basses (1.6-1.7 $\mu\text{g m}^{-3}$ contre 1.8-2.9 $\mu\text{g m}^{-3}$), tandis que les corrélations sont équivalentes à celles de TNO-04 (50-65% contre 50-62%).

Pour l'ammonium, les valeurs observées comme les valeurs modélisées et la RMSE sont du même ordre que TNO-04. Les corrélations obtenues avec POLYPHEMUS avec AirBase sont plus fortes (51.9-74% contre 44-56%).

Pour le nitrate, les concentrations modélisées (4.1-4.4 $\mu\text{g m}^{-3}$) sont plus fortes que celles de TNO-04 (1.5-2.9 $\mu\text{g m}^{-3}$). La RMSE a tendance à être un peu plus petite que pour POLYPHEMUS (2.7-3.1 $\mu\text{g m}^{-3}$ contre un maximum de 2.7 dans TNO-04). Les corrélations sont toutefois bien meilleures avec POLYPHEMUS (54-75% contre un maximum de 46 dans TNO-04).

POLYPHEMUS surestime le sodium et le chlore, même si de bonnes corrélations avec les mesures sont obtenues (63% et 70%). Cela semble indiquer que l'intensité des émissions de sel de mer est forte. Toutefois, ces résultats sont trop localisés pour être commentés de façon pertinente : les 3 stations pour le sodium sont au Danemark et les 7 stations pour le chlore sont aux Pays-Bas.

Variabilité

Pour illustrer la variabilité spatiale et temporelle des concentrations de polluants, les résultats de comparaison modèle-mesures sont dessinés à différentes stations EMEP pour les concentrations journalières de PM_{10} , de sulfate, d'ammonium et de nitrate. 70.6%, 71.6% et 73.3% des résultats du modèle sont inférieurs à un facteur 2 par rapport aux mesures pour les PM_{10} , le sulfate, et l'ammonium respectivement, et 97.5%, 96.5% et 94.6% sont inférieurs à un facteur 5. De plus larges erreurs sont observées avec le nitrate avec 50.8% des résultats du modèle qui sont inférieurs d'un facteur 2 aux observations et 82.1% d'un facteur 5.

B.3.5 Variations mensuelles

Les variations mensuelles des concentrations journalières mesurées et simulées aux stations EMEP sont tracées sur les figures B.6 pour les gaz et B.7 pour les aérosols. Les résultats varient fortement avec la saison. En général, les résultats ont tendance à

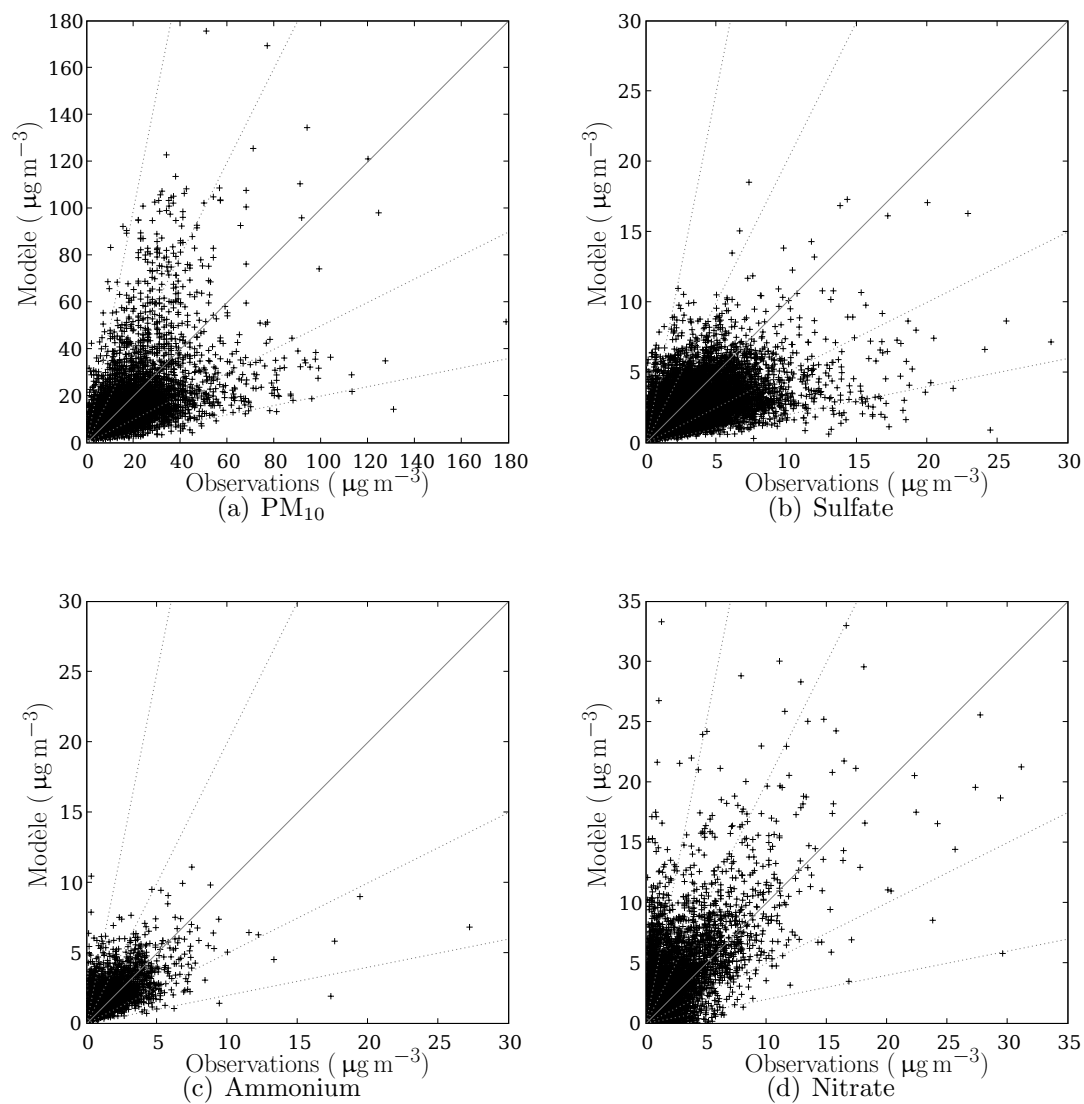


FIG. B.5 – Résultats du modèle pour les concentrations journalières à différentes stations EMEP pour les PM₁₀ (a), le sulfate(b), l'ammonium (c) et le nitrate (d). Les lignes de référence 1 : 1, 1 : 2, 2 : 1, 1 : 5 et 5 : 1 sont représentées.

être meilleurs en été qu'en hiver.

Les concentrations de NO_2 ont tendance à être sur estimées toute l'année, particulièrement durant les mois d'hiver. Bien que le NO_2 soit surestimé aux stations EMEP, il est sous-estimé aux stations d'Airbase et de la BDQA.

Le NH_3 a tendance à être sous-estimé en été.

Pour le SO_2 , les meilleurs résultats sont obtenus entre mai et août, quand le SO_2 n'est pas aussi sous-estimé que durant le reste de l'année. Comme pour le NO_2 , la surestimation du SO_2 n'est pas aussi forte aux stations d'Airbase ou de la BDQA en comparaison des stations EMEP.

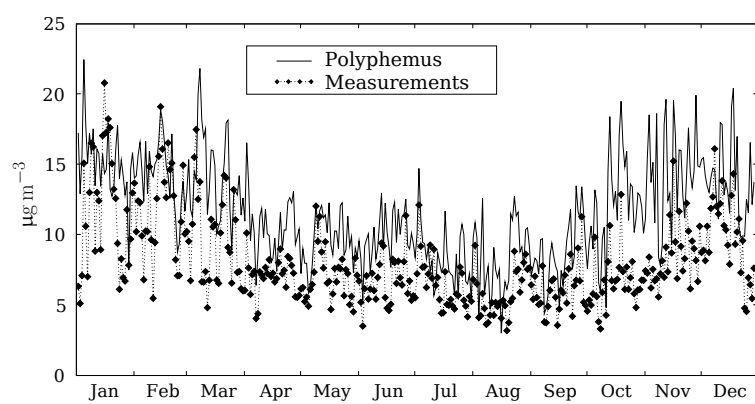
Les PM_{10} ont tendance à être sous-estimés, sauf pour octobre et décembre, où ils sont un peu surestimés. La sous-estimation des PM_{10} est plus forte lorsque l'on regarde les stations AirBase et BDQA. La sous-estimation des PM_{10} pendant les mois d'été peut être expliquée par la sous-estimation des aérosols organiques secondaires. Aux stations EMEP, les aérosols primaires et secondaires simulés représentent seulement environ 6% de la masse totale d'aérosols, alors que Putaud et al. [2004] estime que le pourcentage des organiques est plutôt entre 16 et 22%.

POLYPHEMUS ne prend pas en compte tous les précurseurs tels que les isoprènes (Henze et Seinfeld [2006]) et les sesquiterpènes (Pun et al. [2006a]). Certains processus tels que l'oligomérisation dans la phase particulaire, la formation d'organiques dans la phase aqueuse (Pun et al. [2006b]), la formation d'organosulfates (Surratt et al. [2007]) et d'organonitrates ne sont pas considérés. Une autre explication de la sous-estimation des PM_{10} peut être durant les épisodes sahariens, qui peuvent contribuer aux PM_{10} journaliers à hauteur de $20 \mu\text{g m}^{-3}$ (Gobbi et al. [2007]). Les épisodes sahariens sont négligés dans les simulations et les conditions aux limites de GOCART sont divisées par 4 pour les poussières. Toutefois, aux stations EMEP, les poussières simulées représentent environ 25% de la masse totale des aérosols, alors que Putaud et al. [2004] estime le pourcentage de poussière entre 9 et 19%. Pour le sulfate, les résultats ont tendance à être meilleurs entre juin et août. Bien que le SO_2 soit surestimé de façon importante durant toute l'année, le sulfate est sous-estimé, spécialement entre octobre et mars. Comme montré dans Bessagnet et al. [2004], la chimie du soufre, qui est prédominante durant l'hiver, est très difficile à simuler, car elle est très sensible au pH. La forte surestimation du nitrate en hiver peut être expliquée par la sous-prédiction du sulfate. Comme le sulfate est sous-estimé, plus de nitrate est formé pour neutraliser l'ammonium.

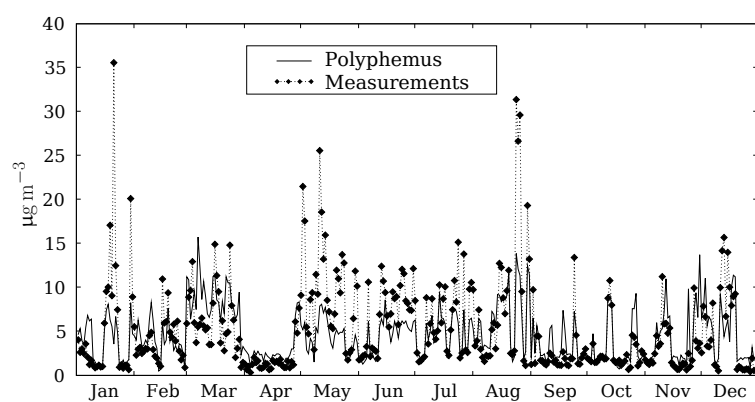
Pour l'ammonium, la saisonnalité n'est pas aussi claire que pour les autres polluants. Il a une faible tendance à être surestimé en automne. Bien que le NH_3 a tendance à être sous-estimé en été, de bons résultats sont obtenus pour l'ammonium.

B.4 Discussion

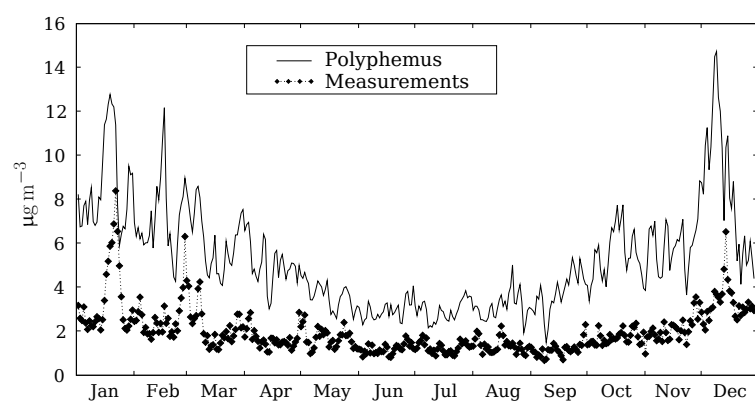
Les résultats obtenus avec POLYPHEMUS pour une simulation d'un an sur l'Europe sont bons au regard de l'état de l'art de la modélisation. Les critères de performance sont respectés pour les PM_{10} et certaines espèces composantes de l'aérosol comme le sulfate, le nitrate et l'ammonium. Les comparaisons de corrélations et de RMSE avec



(a) NO₂



(b) NH₃



(c) SO₂

FIG. B.6 – Séries temporelles des concentrations journalières de NO₂ (a), de NH₃ (b) et de SO₂ (c) aux stations EMEP.

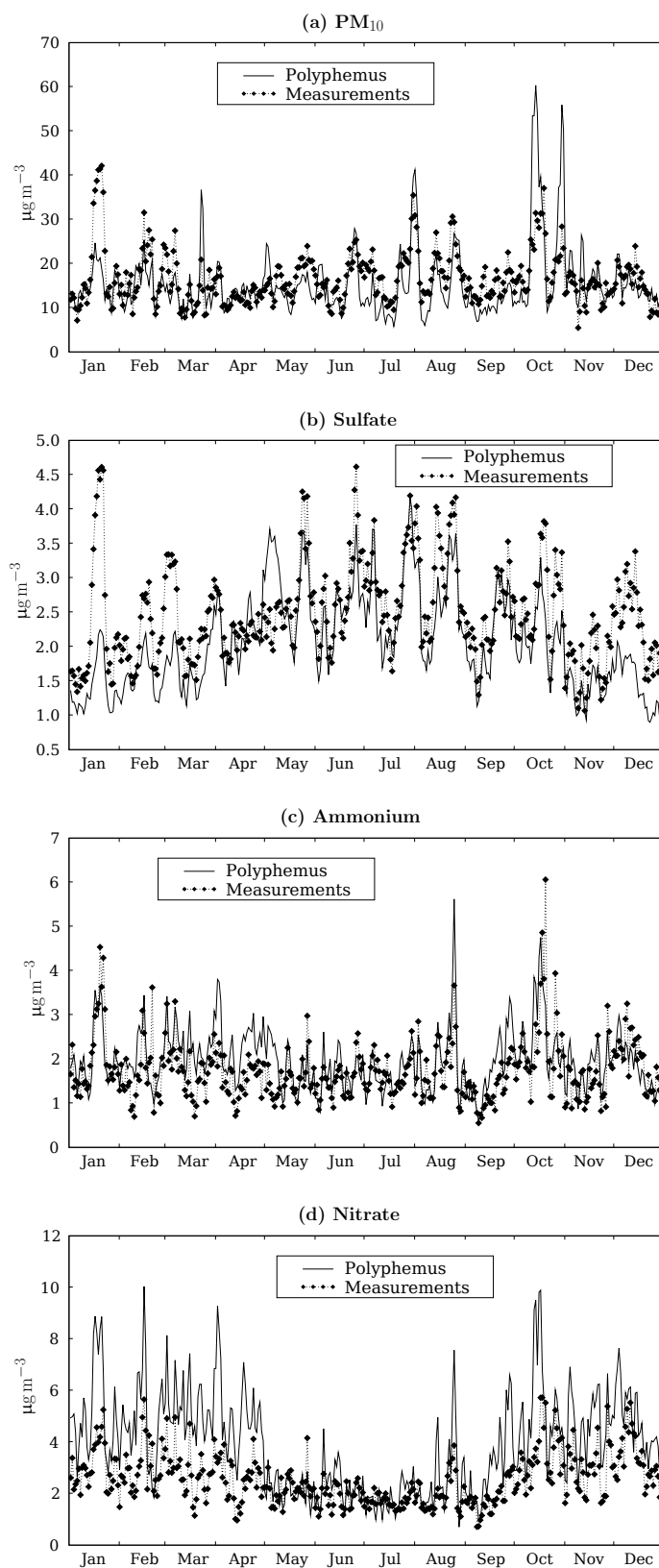


FIG. B.7 – Séries temporelles des concentrations journalières de PM_{10} (a), de sulfate (b), d'ammonium (c) et de nitrate (d) aux stations EMEP.

celles de simulations d'autres modèles sur l'Europe pour 2001 montrent les forces mais aussi les limites de POLYPHEMUS.

On obtient de bons résultats avec POLYPHEMUS pour le sulfate et l'ammonium. Les corrélations ont tendance à être dans la moyenne supérieure pour différents polluants comme les PM_{10} , le sulfate, l'ammonium, le nitrate et même le chlore et le sodium. Toutefois, les concentrations de nitrate ont tendance à être surestimées.

La robustesse des résultats obtenus avec POLYPHEMUS, comme tout système de modélisation, peut être remise en question. Le système est sensible à différentes paramétrisations, à différentes données d'entrée et aux schémas numériques. Chaque paramétrisation et chaque donnée d'entrée peuvent influencer les polluants de façon différente en hiver et en été. Pour chacune de ces différentes conditions ambiantes, une analyse de sensibilité aux différentes configurations du système et à différentes paramétrisations peuvent permettre de comprendre quel processus est la cause de la surestimation ou de la sous-estimation de certains polluants. Cette étude fera l'objet du chapitre 4.

La question la plus importante est relative à la robustesse des statistiques d'erreur modèle-mesures. De grandes différences existent entre les mesures d'AirBase et d'EMEP, bien que ces deux bases de données couvrent l'Europe (figure B.1). Par exemple, les moyennes observées pour les PM_{10} sont de $16.9 \mu\text{g m}^{-3}$ pour EMEP et $24.9 \mu\text{g m}^{-3}$ pour Airbase. Ces différences ne sont pas seulement dues aux artefacts dans les méthodes de mesures, mais aussi à la façon de filtrer les stations dans la base de données. Par exemple, certains sites ne sont probablement pas représentatifs de valeurs de fond, et certains sites sont peut être fortement impactés par les conditions locales, comme l'orographie. Cette difficulté de comparaison de différentes bases de données est représentée dans les statistiques d'erreur, qui diffèrent selon la base de données utilisée. Pour les PM_{10} , la RMSE est seulement de $12.6 \mu\text{g m}^{-3}$ pour EMEP, mais monte jusqu'à $16.6 \mu\text{g m}^{-3}$ pour AirBase.

Annexe C

Statistiques : définitions

Soient $\{o_i\}_{i=1,N}$ et $\{s_i\}_{i=1,N}$ les séries temporelles associées aux concentrations respectivement observées et simulées. L'erreur quadratique moyenne, ou RMSE (*Root Mean Square Error*), la corrélation, le facteur de biais BF (*Bias Factor*), le biais fractionnel moyen (*Mean Fractional Bias*, MFB), l'erreur fractionnelle moyenne (*Mean Fractional Error*, MFE), l'erreur moyenne normalisée NME (*Normalized Mean Error*) et le biais moyen normalisé NMB (*Normalized Mean bias*) sont définis ci-dessous. La RMSE est de la dimension de la variable (en $\mu\text{g m}^{-3}$ pour des concentrations), les autres variables sont sans dimension. Pour un champs ψ , $\bar{\psi}$ désigne la moyenne.

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (o_i - s_i)^2} \quad (\text{C.1})$$

$$\text{correlation} = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (o_i - \bar{o})(s_i - \bar{s})}{\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (o_i - \bar{o})^2 \times \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (s_i - \bar{s})^2}} \quad (\text{C.2})$$

$$\text{BF} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{o_i}{s_i} \quad (\text{C.3})$$

$$\text{MFB} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{s_i - o_i}{(s_i + o_i)/2} \quad (\text{C.4})$$

$$\text{MFE} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|s_i - o_i|}{(s_i + o_i)/2} \quad (\text{C.5})$$

$$\text{NME} = \frac{\sum_{i=1}^n |o_i - s_i|}{\sum_{i=1}^n o_i} \quad (\text{C.6})$$

$$\text{NMB} = \frac{\sum_{i=1}^n o_i - s_i}{\sum_{i=1}^n o_i} \quad (\text{C.7})$$

Bibliographie

- Ackermann, I., Hass, H., M., M., Ziegenbein, C., et Ebel, A. (1995). The parameterization of the sulfate-nitrate-ammonia aerosol system in EURAD. *Meteorol. Atmos. Phys.*, 57 :101–114.
- Airparif (2003). Airparif Actualités numéro 20. Disponible sur <http://www.airparif.asso.fr/airparif/pdf/NUMERO20.pdf>.
- Anderson, H. R. (2000). Differential epidemiology of ambient aerosols. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 358 :2771–2785.
- Austin, J. (1992). Toward the four dimensional assimilation of stratospheric chemical constituents. *J. Geophys. Res.*, 97(D2) :2569–2588.
- Baumgardner, D., Raga, G. B., Kok, G., Ogren, J., Rosas, I., Baez, A., et Novakov, T. (2000). On the evolution of aerosol properties at a mountain site above Mexico City. *J. Geophys. Res.*, 105 :22243–22253.
- Benedetti, A. et Fisher, M. (2007). Background error statistics for aerosols. *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 133 :391–405.
- Bergin, M. H., Cass, G. R., Xu, J., Fang, C., Zeng, L. M., Yu, T., Salmon, L. G., Kiang, C. S., Tang, X. Y., Zhang, Y. H., et Chameides, W. L. (2001). Aerosol radiative, physical, and chemical properties in Beijing during June 1999. *J. Geophys. Res.*, 106 :17969–17980.
- Bessagnet, B., Hodzic, A., Vautard, R., Beekmann, M., Cheinet, S., Honore, C., Liousse, C., et Rouil, L. (2004). Aerosol modeling with CHIMERE – preliminary evaluation at the continental scale. *Atmos. Env.*, 38 :2803–2817.
- Blanchard, D. C. et Sydtek, L. D. (1988). Film-drop production as a function of bubble size. *J. Geophys. Res.*, 93 :3649–3654.
- Blond, N. (2002). *Assimilation de données photochimiques et prévisions de la pollution troposphérique*. Thèse de Doctorat, École Polytechnique.
- Bonn, B., Korhonen, H., Petäjä, T., Boy, M., et Kulmala, M. (2007). Understanding the formation of biogenic secondary organic aerosol from α -pinene in smog chamber studies : role of organic peroxy radicals. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 7 :3901–3939.

- Bornstein, R. D., Boucouvala, D., Wilkinson, J., Yadav, A., Seaman, N. L., Stauffer, D. R., Hunter, G. K., et Miller, D. (2001). Improvement and evaluation of the mesoscale meteorological model MM5 for air-quality applications in Southern California and the San Joaquin Valley. Final report, California Air Resources Board and California Environmental Protection Agency.
- Bösenberg, J., Ansmann, A., Aldasano, J. M. B., Balis, D., Bockmann, C., Calpini, B., Chaikovski, A., Flamant, P., Hagard, A., Mitev, V., Papayannis, A., Pelon, J., Resendes, D., Schneider, J., Spinelli, N., Trickl, T., Vaughan, G., Visconti, G., et Wiegner, M. (2001). EARLINET : A European Aerosol Research Lidar Network. *Laser Remote Sensing of the Atmosphere, Selected Papers of the 20th International Laser Radar Conference, Vichy, France*, pages 155–158. edited by A. Dabas, C. Loth, and J. Pelon.
- Boucher, O. et Anderson, T. H. (1995). General circulation model assessment of the sensitivity of direct climate forcing by anthropogenic sulfate aerosols to aerosol size and chemistry. *J. Geophys. Res.*, 100(D12) :26,117–26,134.
- Boutahar, J., Lacour, S., Mallet, V., Quelo, D., Roustan, Y., et Sportisse, B. (2004). Development and validation of a fully modular platform for numerical modelling of air pollution : POLAIR. *Int. J. Env. and Pollution*, 22(1/2) :17–28.
- Bouttier, F. et Courtier, P. (2001). Data assimilation concepts and methods. Dans *Meteorological Training Course Lecture Series*. ECMWF.
- Boylan, J. et Russell, A. (2006). PM and light extinction model performance metrics, goals, and criteria for three-dimensional air quality models. *Atmos. Env.*, 40(26) :4946–4959.
- Brandt, J. (1998). *Modelling Transport, Dispersion and Deposition of Passive Tracers from Accidental Releases*. Thèse de Doctorat, NERI, Denmark.
- Brauer, M., Avila-Casado, C., Fortoul, T., Vedal, S., Stevens, B., et Churg, A. (2001). Air pollution and retained particles in the lung. *Environmental Health Perspectives*, 109(10) :1039–1043.
- Brindley, H. E. et Ignatov, A. (2006). Retrieval of mineral aerosol optical depth and size information from Meteosat Second Generation SEVIRI solar reflectance bands. *Remote Sens. Environ.*, 102(3-4) :344–363.
- Byrd, H., Lu, P., Nocedal, J., et Zhu, C. (1995). Limited memory algorithm for bound constrained optimization. *SIAM J. Sci. Comp.*, 16(5) :1190–1208.
- Capaldo, K., Pilinis, C., et Pandis, S. (2000). A computationally efficient hybrid approach for dynamic gas/aerosol transfer in air quality models. *Atmos. Env.*, 34 :3617–3627.
- Carmichael, G. R., Sandu, A., et Potras, F. A. (1997). Sensitivity analysis for atmospheric chemistry models via automatic differentiation. *Atmos. Env.*, 31(3) :475–489.

- Cesa-Bianchi, N., Long, P. M., et Warmuth, M. K. (1996). Worst-case quadratic loss bounds for prediction using linear functions and gradient descent. *IEEE Trans. Neural Net.*, 7(3) :604–619.
- Cesa-Bianchi, N. et Lugosi, G. (2006). *Prediction, learning, and games*. Cambridge University Press.
- Chazette, P., Couvert, P., Randriamiarisoa, H., Sanak, J., Bonsang, B., Moral, P., Berthier, S., et Salanave, S. and Toussaint, F. (2005a). Three-dimensional survey of pollution during winter in French Alps valleys. *Atmos. Env.*, 39(6) :1035–1047.
- Chazette, P. et Liousse, C. (2000). A case study of optical and chemical ground apportionment for urban aerosols in Thessaloniki. *Atmos. Env.*, 35 :2497–2506.
- Chazette, P., Randriamiarisoa, H., Sanak, J., Couvert, P., et Flamant, C. (2005b). Optical properties of urban aerosol from airborne and ground-based in situ measurements performed during the ESQUIF program. *J. Geophys. Res.*, 110(D02206) :doi :10.1029/2004JD004810.
- Chin, M., Ginoux, P., Kinne, S., Torres, O., Holben, B. N., Duncan, B. N., Martin, R. V., Logan, J. A., Higurashi, A., et Nakajima, T. (2002). Tropospheric aerosol optical thickness from the GOCART model and comparisons with satellite and sun photometer measurements. *J. Atmos. Sci.*, 59(3) :461–483.
- Chin, M., Rood, R., Lin, S.-J., Muller, J. F., et Thompson, A. M. (2000). Atmospheric sulfur cycle in the global model GOCART : Model description and global properties. *J. Geophys. Res.*, 105(D24,671-24).
- Chung, C. E., Ramanathan, V., Kim, D., et Podgorny, I. A. (2005). Global anthropogenic aerosol direct forcing derived from satellite and ground-based observations. *J. Geophys. Res.*, 110, D24207 :doi :10.1029/2005JD006356.
- Chung, S. et Seinfeld, J. (2002). Global distribution and forcing of carbonaceous aerosols. *J. Geophys. Res.*, 107(D19,4407) :doi :10.1029/2001JD001397.
- Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M. O., Artaxo, P., et Maenhaut, W. (2004). Formation of secondary organic aerosols through photooxydation of isoprene. *Science*, 303 :1173–1176.
- Clement, C. F., Kulmala, M., et Vesala, T. (1996). Theoretical consideration on sticking probabilities. *J. Atmos. Sci.*, 27(6) :869–882.
- CMAQ (1999). Science algorithms of the EPA Models-3 Community Multiscale Air Quality (CMAQ) modeling system. Rapport technique, U.S. Environmental Protection Agency. EPA/600/R-99/030.

- Collins, W. D., Rasch, P. J., Eaton, B. E., Khattatov, B. V., Lamarque, J.-F., et Zender, C. S. (2001). Simulating aerosols using a chemical transport model with assimilation of satellite aerosol retrievals : Methodology for INDOEX. *J. Geophys. Res.*, 106(D7) :7313–7336.
- COM(2005) 446 final (2004). Stratégie thématique sur la pollution atmosphérique. Rapport technique. [http ://ec.europa.eu/environment/air/cafe/index.htm](http://ec.europa.eu/environment/air/cafe/index.htm).
- Cousin, F., Liousse, C., Cachier, H., Bessagnet, B., Guillaume, B., et Rosset, R. (2005). Aerosol modelling and validation during ESCOMPTE 2001. *Atmos. Env.*, 39 :1539–1550.
- Czochke, N. M., Jang, M., et Kamens, R. M. (2003). Effect of acidic seed on biogenic secondary organic aerosol growth. *Atmos. Env.*, 37 :4287–4299.
- Daescu, D. et Carmichael, G. (2003). An adjoint sensitivity method for the adaptive location of the observations in air quality modeling. *J. Atmos. Sci.*, 60(2) :434–450.
- Dahneke, B. (1983). *Theory of Dispersed Multiphase Flow*. Academic press, New York.
- Daley, R. (1991). *Atmospheric Data Analysis*. Cambridge University Press.
- Dawson, J. P., Adams, P. J., et Pandis, S. N. (2007). Sensitivity of PM_{2.5} to climate in the Eastern US : a modeling case study. *Atmos. Chem. Phys.*, 7 :4295–4309.
- De Meij, A., Krol, M., Dentener, F., Vignati, E., Cuvelier, C., et Thunis, P. (2006). The sensitivity of aerosol in Europe to two different emission inventories and temporal distribution of emissions. *Atmos. Chem. Phys.*, 6 :4287–4309.
- Debry, E. (2004). *Modélisation numérique de la dynamique des aérosols*. Thèse de Doctorat, École Nationale des Ponts et Chaussées.
- Debry, E., Fahey, K., Sartelet, K., Sportisse, B., et Tombette, M. (2007). Technical note : A new SIZE REsolved Aerosol Model. *Atmos. Chem. Phys.*, 7(6) :1537–1547.
- Debry, E. et Seigneur, C. (2007). Les aérosols organiques secondaires dans POLYPHEMUS. Rapport technique, CEREAS - ENPC.
- Debry, E. et Sportisse, B. (2006). Reduction of the condensation/evaporation dynamics for atmospheric aerosols : theoretical and numerical investigation of hybrid methods. *J. Aerosol Sci.*, 37(8) :950–966.
- Debry, E. et Sportisse, B. (2007). Numerical simulation of the General Dynamics Equation (GDE) for aerosols with two collocation methods. *Appl. Numer. Math.*, 57(8) :885–898.
- Delle Monache, L. et Stull, R. B. (2003). An ensemble air-quality forecast over western Europe during an ozone episode. *Atmos. Env.*, 37 :3,469–3,474.

- Deuzé, J. L., Bréon, F. M., Devaux, C., Goloub, P., Herman, M., Lafrance, B., Maignan, F., Marchand, A. Nadal, F., Perry, G., et Tanré, D. (2001). Remote sensing of aerosols over land surfaces from POLDER-ADEOS-1 polarized measurements. *J. Geophys. Res.*, 106(D5) :4913–4926.
- Dickerson, R. R., Kondragunta, S., Stenchikov, G., Civerolo, K. L. and Doddridge, B. G., et N., H. B. (1997). The impact of aerosols on solar ultraviolet radiation and photochemical smog. *Science*, 278(5339) :827–830.
- Djouad, R., Audiffren, N., et Sportisse, B. (2003a). Sensitivity analysis using automatic differentiation applied to a multiphase chemical mechanism. *Atmos. Env.*, 37(22) :3029–3038.
- Djouad, R., Sportisse, B., et Audiffren, N. (2002). Numerical simulation of aqueous-phase atmospheric models : use of a non-autonomous Rosenbrock method. *Atmos. Env.*, 36 :873–879.
- Djouad, R., Sportisse, B., et Audiffren, N. (2003b). Reduction of multiphase atmospheric chemistry. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 46 :131–157.
- Dubovik, O., Smirnov, A., Holben, B. N., King, M. D., Kaufman, Y. J., Eck, T. F., et Slutsker, I. (2000). Accuracy assessments of aerosol optical properties retrieved from AERONET sun and sky-radiance measurements. *J. Geophys. Res.*, 105(D8) :9791–9806.
- Dunker, A. M., Yarwood, G., Ortmann, J. P., et Wilson, G. M. (2002). The decoupled direct method for sensitivity analysis in three-dimensional air quality model - Implementation, accuracy and efficiency. *Environ. Sci. Technol.*, 36 :2965–2976.
- Elbern, H. et Schmidt (1999). A four dimensional variational chemistry data assimilation scheme for Eulerian chemistry transport modeling. *J. Geophys. Res.*, 104 :18 583–18598.
- Elbern, H. et Schmidt, H. (2001). Ozone episode analysis by four dimensional variational chemistry data assimilation. *J. Geophys. Res.*, 106 :3569–3590.
- Elbern, H., Schmidt, H., et Ebel, A. (1997). Variational data assimilation for tropospheric chemistry modeling. *J. Geophys. Res.*, 102 :15967 :15985.
- Elbern, H., Schmidt, H., Talagrand, O., et Ebel, E. (2000). 4D variational data assimilation with an adjoint air quality model for emission analysis. *Environ. Mod. Softw.*, 15 :539–548.
- EPA (1991). Guideline for regulatory application of the urban airshed model. Rapport technique, EPA. Technical report.
- EPA/600/P-99/002bF (2004). Air quality criteria for particulate matter : Volume II. Rapport technique. available at <http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/partmatt.cfm>.

- Evans, M. et Jacob, D. (2005). Impact of new laboratory studies of N₂O₅ hydrolysis on global model budgets of tropospheric nitrogen oxides, ozone, and oh. *Geophys. Res. Lett.*, 32 :L09813, doi :10.1029/2005GL022469.
- Fahey, K. (2003). *Cloud and fog processing of aerosols : Modeling the evolution of atmospheric species in the aqueous phase*. Thèse de Doctorat, Carnegie Mellon University.
- Fahey, K. et Pandis, S. (2001a). The role of variable droplet size-resolution in aqueous phase atmospheric chemistry modeling. Dans Sportisse, B., éditeur, *Proceedings APMS 2001*, Geosciences. Springer.
- Fahey, K. M. et Pandis, S. N. (2001b). Optimizing model performance : variable size resolution in cloud chemistry modeling. *Atmos. Env.*, 35 :4471–4478.
- Fassi-Fihri, A., Suhre, K., et Rosset, R. (1997). Internal and external mixing in atmospheric aerosols by coagulation : Impact on the optical and hygroscopic properties of the sulfate-soot system. *Atmos. Env.*, 31 :1393–1402.
- Fernàndez-Díaz, J., González-Pola Muñiz, C., Rodríguez Braña, M., Arganza García, B., et García Nieto, P. (2000). A modified semi-implicit method to obtain the evolution of an aerosol by coagulation. *Atmos. Env.*, 34 :4301–4314.
- Finlayson-Pitts, B. J. et Pitts, J. N. J. (1986). *Atmospheric chemistry : Fundamentals and experimental techniques*. Wiley-Interscience.
- Fisher, B., Kukkonen, J., Piringer, M., Rotach, M. W., et Schatzmann, M. (2006). Meteorology applied to urban air pollution problems : concepts from COST 715. *Atmos. Env.*, 6 :555–564.
- Fisher, M. et Lary, D. J. (1995). Lagrangian four dimensional variational data assimilation of chemical species. *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 121(527) :1681–1704 Part A.
- Foltescu, V. L., S.C., P., et C., B. (2005). Sea salt generation, dispersion and removal on the regional scale. *Atmos. Env.*, 39 :2123–2133.
- Forster, P., Ramaswamy, V., Artaxo, P., Berntsen, T., Betts, R., Fahey, D. W., Haywood, J., Lean, J., Lowe, D. C., Myhre, G., Nganga, J., Prinn, R., Raga, G., Schulz, M., et van Dorland, R. (2007). Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing. In : *Climate Change 2007 : The physical science basis*. Contribution of working group I to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds).].
- Fuchs, N. (1964). *Mechanics of Aerosols*. Pergamon, N.Y.
- Gao, D., Stockwell, W. R., et Milford, J. B. (1995). First-order sensitivity and uncertainty for a regional-scale gas-phase chemical mechanism. *J. Geophys. Res.*, 100(D11) :23153–23166.

- Gaydos, T., Koo, B., Pandis, S., et Chock, D. (2003). Development and application of an efficient moving sectional approach for the solution of the atmospheric aerosol condensation/evaporation equations. *Atmos. Env.*, 37(23) :3303–3316.
- Gelbard, F., Fitzgerald, J. W., et Hoppel, W. (1998). A one-dimensionnal sectional model to simulate multicomponent aerosol dynamics in the marine boundary layer. 3. Numerical methods and comparisons with exact solutions. *J. Geophys. Res.*, 103 :16199–16132.
- GENEMIS (1994). GENEMIS – generation and evaluation of emission data. Rapport technique, EUROTRAC. annual report 1993.
- Generoso, S., Bréon, F.-M., Balkanski, Y., Chevallier, F., Schulz, M., et Bey, I. (2007). Assimilation of POLDER aerosol optical thickness into the LMDz-INCA model : Implication for the Arctic aerosol burden. *J. Geophys. Res.*, 112(D02311) :doi :10.1029/2005JD006954.
- Gerber, H. (1985). Relative-humidity parameterization of the Navy Aerosol Model. Technical report 8956, Natl. Res. Lab. Washington D.C.
- Ginoux, P., Horowitz, L. W., Ramaswamy, V., Geogdzhayev, I. V., Holben, B. N., Stenchikov, G., et Tie, X. (2006). Evaluation of aerosol distribution and optical depth in the Geophysical Fluid Dynamics Laboratory coupled model CM2.1 for present climate. *J. Geophys. Res.*, 111 :doi :10.1029/2005JD006707.
- Gobbi, G., Barnaba, F., et Ammannato, L. (2007). Estimating the impact of Saharan dust on the year 2001 PM₁₀ record of Rome, Italy. *Atmos. Env.*, pages 261–275.
- Gong, S. (2003). A parameterization of sea-salt aerosol source function for sub- and super-micron particles. *Global Biochemical Cycles*, 17 :1097.
- Gong, S., Barrie, L., et Blanchet, J.-P. (1997). Modeling sea-salt aerosols in the atmosphere. 1. Model development. *J. Geophys. Res.*, 102(D3) :3805–3818.
- Grell, G. A., Peckham, S., Schmitz, R., McKeen, S., Wilczak, J., et Eder, B. (2005). Fully coupled "online" chemistry within the WRF model. *Atmos. Env.*, 39 :6957–6975.
- Griffin, R., Dabdub, D., Kleeman, M., Fraser, M., Cass, G., et Seinfeld, J. (2002a). Secondary organic aerosol 3. Urban/regional scale model of size- and composition-resolved aerosols. *J. Geophys. Res.*, 107(D17).
- Griffin, R., Dabdub, D., et Seinfeld, J. (2002b). Secondary organic aerosol 1. Atmospheric chemical mechanism for production of molecular constituents. *J. Geophys. Res.*, 107(D17).
- Griffin, R. J., Cocker III, D. R., Flagan, R. C., et Seinfeld, J. H. (1999). Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons. *J. Geophys. Res.*, 104(D3) :3555–3568.

- Gysel, M., Weingartner, E., Nyeki, S., Paulsen, D., Baltensperger, U., Galambos, I., et Kiss, G. (2004). Hygroscopic properties of water-soluble matter and humic-like organics in atmospheric fine aerosol. *Atmos. Chem. Phys.*, 4 :35–50.
- Hakami, A., Odman, M. T., et Russell, A. G. (2004). Nonlinearity in atmospheric response : A direct sensitivity analysis approach. *J. Geophys. Res.*, 109 :doi :10.1029/2003JD004502.
- Hamonou, E., Chazette, P., Balis, D., Dulac, F., Schneider, X., Galani, E., Ancellet, G., et Papayannis, A. (1999). Characterization of the vertical structure of Saharan dust export to the Mediterranean basin. *J. Geophys. Res.*, 104(D18) :22257–22270.
- Hänel, G. (1976). The properties of atmospheric aerosols as function of the relative humidity at thermodynamic equilibrium with the surrounding moist air. *Advances in Geophysics*, 19 :73–188.
- Hayami, H., Sakurai, T., Han, Z., Ueda, H., Carmichael, G., Streets, D., Holloway, T., Wang, Z., Thongboonchoo, N., Engardt, M., Bennet, C., Fung, C., Chang, A., Park, S., Kajino, M., Sartelet, K., Matsuda, K., et Amann, M. (2007). Model intercomparison study of chemical transport models for east asia (mics-asia) : Particulate sulfate, nitrate and ammonium. *Atmos. Env.* doi :10.1016/j.atmosenv.2007.08.057.
- Henze, D. et Seinfeld, J. (2006). Global secondary organic aerosol from isoprene oxidation. *Geophys. Res. Lett.*, 33 :L09812 doi :10.1029/2006GL025976.
- Henze, D. K., Hakami, A., et Seinfeld, J. H. (2007). Development of the adjoint of GEOS-CHEM. *Atmos. Chem. Phys.*, 7 :2413–2433.
- Hess, M., Koepke, P., et Schult, I. (1998). Optical properties of aerosols and clouds : the software package OPAC. *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, 79 :831–844.
- Hodzic, A., Bessagnet, B., et Vautard, R. (2006a). A model evaluation of coarse-mode nitrate heterogeneous formation on dust particles. *Atmos. Env.*, 40 :4158–4171.
- Hodzic, A., Chepfer, H., Vautard, R., Chazette, P., Beekmann, M., Bessagnet, B., Chatenet, B., Cuesta, J., Drobinski, P., Haefflin, M., et Morille, Y. a. (2004). Comparison of aerosol chemistry transport model simulations with lidar and Sun photometer observations at a site near Paris. *J. Geophys. Res.*, 109 :doi :10.1029/2004JD004735.
- Hodzic, A., Madronich, S., Bohn, B., Massie, S., Menut, L., et Wiedinmyer, C. (2007). Wildfire particulate matter in Europe during summer 2003 : Meso-scale modeling of smoke emissions, transport and radiative effects. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 7 :4781–4855.
- Hodzic, A., Vautard, R., Bessagnet, B., Lattuat, M., et Moreto, F. (2005). Long-term urban aerosol simulation versus routine particulate matter observations. *Atmos. Env.*, 39(5851–5864).

- Hodzic, A., Vautard, R., Chepfer, H., Goloub, P., Menut, L., Chazette, P., Deuzé, J.-L., Apituley, A., et Couvert, P. (2006b). Evolution of aerosol optical thickness over Europe during the August 2003 heat wave as seen from CHIMERE model simulations and POLDER data. *Atmos. Chem. Phys.*, 6 :1853–1864.
- Holben, B. N., Tanré, D., Smirnov, A., Eck, T. K., Slutsker, I., Abuhassan, N., Newcomb, W. W., Schafer, J. S., Chatenet, B., Lavenu, F., Kaufman, Y. J., Castle, J. V., Setzer, A., Markham, B., Clark, D., Frouin, R., Halthore, R., Karneli, A., O’Neil, N. T., Pietras, C., Pinker, R. T., Vass, K., et Zibordi, G. (2001). An emerging ground-based aerosol climatology : Aerosol optical depth from AERONET. *J. Geophys. Res.*, 106 :12,067–12,097.
- Horowitz, L., Walters, S., Mauzerall, D. L., Rash, P. J., Granier, C., Tie, X., Lamarque, J.-F., Schultz, M. G., Tyndall, G. S., Orlando, J. J., et Brasseur, G. P. (2003). A global simulation of tropospheric ozone and related tracers : Description and evaluation of MOZART, Version 2. *J. Geophys. Res.*, 108(D24,4794) :doi :10.1029/2002JD002853.
- Houghton, J., Ding, Y., Griggs, D., Noguer, M., van der Linden, P., Dai, X., Maskell, K., Johnson, C., Meira Filho, L., Bruce, J., Lee, H., Callander, B., Haites, E., Harris, N., et Maskell, K. (2001). *Climate change 2001, The scientific basis, an evaluation of the IPCC*. Cambridge University Press, New York.
- Huneus, N. (2007). *Assimilation variationnelle d’observations satellitaires dans un modèle atmosphérique d’aérosols*. Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille.
- International Corporation, E. (2005). User’s guide CAMx - Version 4.20. Rapport technique, ENVIRON International Corporation.
- Jacob, D. (1986). Chemistry of OH in remote clouds and its role in the production of formic acid and peroxymonosulfate. *J. Geophys. Res.*, 91 :9807–9826.
- Jacob, D. (2000). Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone. *Atmos. Env.*, 34 :2131–2159.
- Jacobson, M., Tabazadeh, A., et Turco, R. (1996). Simulating equilibrium within aerosols and nonequilibrium between gases and aerosols. *J. Geophys. Res.*, 101(D4) :9079–9091. American Geophysical Union.
- Jacobson, M., Turco, R. P., Jensen, E. J., et Toon, O. B. (1994). Modeling coagulation among particles of different composition and size. *Atmos. Env.*, 28 :1327–1338.
- Jacobson, M. Z. (1997a). Development and application of a new air pollution modeling system - II. Aerosol module structure and design. *Atmos. Env.*, 31 :131–144.
- Jacobson, M. Z. (1997b). Development and application of a new air pollution modeling system - III. Aerosol-phase simulations. *Atmos. Env.*, 31 :587–608.

- Jacobson, M. Z. (1999). *Fundamentals of Atmospheric Modeling*. Cambridge University Press.
- Jacobson, M. Z. (2000). A physically-based treatment of elemental carbon optics : Implications for global direct forcing of aerosols. *Geophys. Res. Let.*, 27 :217–220.
- Jacobson, M. Z. (2001). Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols. *Nature*, 409 :695–697.
- Jacobson, M. Z. (2002). Analysis of aerosol interactions with numerical techniques for solving coagulation, nucleation condensation, dissolution, and reversible chemistry among multiple size ditributions. *J. Geophys. Res.*, 107(D19).
- Jacobson, M. Z. (2003). Development of mixed-phase clouds from multiple aerosol size distributions and the effect of the clouds on aerosol removal. *J. Geophys. Res.*, 108(D8).
- Jacobson, M. Z. et Seinfeld, J. (2004). Evolution of nanoparticle size and mixing state near the point of emission. *Atmos. Env.*, 38 :1839–1850.
- Jacobson, M. Z., Seinfeld, J. H., Carmichael, G. R., et Streets, D. G. (2004). The effect of photochemical smog of converting the U.S. fleet of gasoline vehicles to modern diesel vehicles. *Geophys. Res. Let.*, 31(L02116). doi :10129/2003GL018448.
- Jang, M., Czoschke, N. M., Lee, S., et Kamens, R. M. (2002). Heterogeneous atmospheric aerosol production by acid-catalyzed particle-phase reactions. *Science*, 298 :814–817.
- Jeuken, A., Eskes, H., Van Velthoven, P., Kelder, H., et Holm, E. (1999). Assimilation of total ozone satellite measurements in a three-dimensional tracer transport model. *J. Geophys. Res.*, 104 :5551–5563.
- Jeuken, A., Veefkind, J. P., Dentener, F., Metzger, S., et Robles Gonz  les, C. (2001). Simulation of the optical depth over Europe for August 1997 and a comparison with observation. *J. Geophys. Res.*, 106(D22) :28,295–28,311.
- Johnson, D., Utembe, S., Jenkin, M., Derwent, R., Hayman, G., Alfarra, M., Coe, H., et McFiggans, G. (2006). Simulating regional scale secondary organic aerosol formation during the TORCH 2003 campaign in the southern UK. *Atmos. Chem. Phys.*, 6 :403–418.
- Kaskaoutis, D. G., Kambezidis, H. D., Hatzianastassiou, N., Kosmopoulos, P. G., et Badarinath, K. V. S. (2007). Aerosol climatology : on the discrimination of aerosol types over four AERONET sites. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 7 :6357–6411.
- Katrinak, K. A., Rez, P., Perkes, P. R., et R., B. P. (1993). Fractal geometry of carbonaceous aggregates from an urban aerosol. *Environ. Sci. Technol.*, 27 :539–547.

- Kaufman, Y. J., Tanré, D., Remer, L. A., Vermote, E. F., Chu, A., et Holben, B. N. (1997). Operational remote sensing of tropospheric aerosol over land from EOS moderate resolution imaging spectroradiometer. *J. Geophys. Res.*, 102(D14) :17,051–17,068.
- Kinne, S., Schultz, M., Textor, C., Guibert, S., Balkanski, Y., Bauer, S. E., Berntsen, T., Berglen, T. F., Boucher, O., Chin, M., Collins, W., Dentener, F., Diehl, T., Easter, R., Feicht, J., Fillmore, D., Ghan, S., Ginoux, P., Gong, S., Grini, A., Hendricks, J., Herzog, M., Horowitz, L., Isaken, I., Iversen, T., Kirkevåg, A., Kloster, S., Koch, D. an Kristjansson, J. E., Krol, M., Lauer, A., Lamarque, J. F., Lesins, G., Liu, X., Lohmann, U., Montanaro, V., Myhre, G., Penner, J. E., Pitari, G., Reddy, S., Seland, O., Stier, P., Takemura, T., et Tie, X. a. (2006). An AeroCom initial assessment - Optical properties in aerosol component modules of global models. *Atmos. Chem. Phys.*, 6 :1815–1834.
- Koh, G. (1992). Effective dielectric constant of a medium with sperical inclusions. *Ieee transactions on Geosciences and Remote Sensing*, 30(1) :184–186.
- Koo, B., Dunker, A. M., et Yarwood, G. (2007). Implementing the decoupled direct method for sensitivity analysis in a particulate matter air quality model. *Environ. Sci. Technol.*, 41 :2847–2854.
- Koo, B. et Pandis, S. (2003). Evaluation of the equilibrium, dynamic, and hybrid aerosol modeling approaches. *Aerosol Sc. and Tech.*, 37 :53–64.
- Kulmala, M., laaksonen, A., et Pirjola, L. (1998). Parameterizations for sulfuric acid/-water nucleation rates. *J. Geophys. Res.*, 103(D7) :8301–8307.
- Laden, F., Schwartz, J., Speizer, F., et Dockery, D. (2006). Reduction in fine particulate air pollution and mortality. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.*, 173 :667–672.
- Lesins, G., Chylek, P., et Lohmann, U. (2002). A study of internal and external mixing scenarios and its effect on aerosol optical properties and direct radiative forcing. *J. Geophys. Res.*, 107(D10).
- Levelt, P., Khattatov, B., Gille, J., Brasseur, G., Tie, X., et Waters, J. (1998). Assimilation of MLS ozone measurements in the global 3D CTM ROSE. *Geophys. Res. Let.*, 25(24) :4493 :4496.
- Lewis, E. R., Schwartz, S. E., Zhang, K. M., Knipping, E. M., Wexler, A. S., Bhave, P. V., et Tonnesen, G. S. (2006). Comment on "Size distribution of sea-salt emissions as a function of relative humidity". discussion. *Atmos. Env.*, 40 :588–590.
- Liu, X., Penner, J. E., Das, B., Bergmann, D., Rodriguez, J. M., Strahan, S., Wang, M., , et Feng, Y. (2007). Uncertainties in global aerosol simulations : Assessment using three meteorological data sets. *J. Geophys. Res.*, 112(11212). doi :10.1029/2006JD008216.

- Lohmann, U. et Feichter, J. (2005). Global indirect aerosol effects : a review. *Atmos. Chem. Phys.*, 5 :715–737.
- Loosmore, G. et Cederwall, R. (2004). Precipitation scavenging of atmospheric aerosols for emergency response applications : testing an updated model with new real-time data. *Atmos. Env.*, 38 :993–1003.
- Lorentz, L. (1880). Über die Refraktionkonstanten. *Annalen des Physikalische Chemie*, 11 :70–103.
- Lorenz, H. A. (1880). Über die Beziehung zwischen der Frotpflanzungeschwindigkeit des Lichtes und der Korperdichte. *Annalen des Physikalische Chemie*, 9 :641–545.
- Loubet, B. et Cellier, P. (2000). Experimental assessment of atmospheric ammonia dispersion and short range dry deposition over a maize canopy. *Water Air and Soil Pollution*, 1(5/6) :157–166.
- Louis, J.-F. (1979). A parametric model of vertical eddy fluxes in the atmosphere. *Boundary-Layer Meteor.*, 17 :187–202.
- Mallet, M. (2005). *Estimation de l'incertitude et prévision d'ensemble avec un modèle de chimie-transport*. Thèse de Doctorat, École Nationale des Ponts et Chaussées.
- Mallet, M., Roger, J., Despiiau, S., Dubovik, O., et Putaud, J. (2003). Microphysical and optical properties of aerosol particles in urban zone during ESCOMPTE. *Atmosph. Res.*, 69 :73–97.
- Mallet, V., Mauricette, B., et Stolz, G. (2007a). Documentation on ensemble methods. Rapport technique, ENS.
- Mallet, V., Quélo, D., Sportisse, B., Ahmed de Biasi, M., Debry, É., Korsakissok, I., Wu, L., Roustan, Y., Sartelet, K., Tombette, M., et Foudhil, H. (2007b). Technical Note : The air quality modeling system Polyphemus. *Atmos. Chem. Phys.*, 7(20) :5,479–5,487.
- Mallet, V. et Sportisse, B. (2006). Uncertainty in a chemistry-transport model due to physical parametrizations and numerical approximations : An ensemble approach applied to ozone modeling. *J. Geophys. Res.*, 111(D24310) :doi :10.1029/2005JD006149.
- Marano, F. (2005). *Pollution par les particules atmosphériques : état des connaissances et perspectives de recherche*, chapitre Impacts sur la santé, aspects toxicologiques. Documentation Française.
- Martensson, E., Nilsson, E., de Leeuw, G., et L.H., C. (2003). Laboratory simulations and parameterization of the primary marine aerosol production. *J. Geophys. Res.*, 108 :doi :10.1029/2002JD002263.
- Martin-Reviejo, M. et Wirtz, K. (2005). Is benzene a precursor for secondary organic aerosol? *Environ. Sci. Technol.*, 39 :1045–1054.

- Maxwell-Garnett, J. C. (1904). Colours in metal glasses and in metallic films. *Philos. Trans. R. Soc. of London.*, 203 :385–420.
- McMurry, P. H. X. W., Park, K., et Ehara, K. (2002). The relationship between mass and mobility for atmospheric particles : A new technique for measuring particle density. *Aerosol Sc. and Tech.*, 36(2) :227–238.
- Meng, Z., Dabdub, D., et Seinfeld, J. H. (1998). size-resolved and chemically resolved model of atmospheric aerosol dynamics. *J. Geophys. Res.*, 103 :3419–3435.
- Meng, Z. et Seinfeld, J. (1996). Time scales to achieve atmospheric gas-aerosol equilibrium for volatile species. *Atmos. Env.*, 30(16) :2889–2900.
- Menut, L., Vautard, R., Beekmann, M., et Honoré, C. (2000). Sensitivity of photochemical pollution using the adjoint of a simplified chemistry-transport model. *J. Geophys. Res.*, 105(D12) :15379–15402.
- Metzger, S., Dentener, F., Krol, M., Jeuken, A., et Lelieveld, J. (2002a). Gas/aerosol partitioning : 2. Global modeling results. *J. Geophys. Res.*, 107(D16,4313) :doi : 10.1029/2001JD001103.
- Metzger, S., Dentener, F., Pandis, S., et Lelieveld, J. (2002b). Gas/aerosol partitioning : 1. A computationally efficient model. *J. Geophys. Res.*, 107(D16,4312) :doi : 10.1029/2001JD001102.
- Middleton, P., Stockwell, W., et Carter, W. (1990). Aggregation and analysis of VOC emissions for regional modelling. *Atmos. Env.*, 24 :1107–1133.
- Monahan, E., D.E., S., et K.L., D. (1986). A model of marine aerosol generation via whitecaps and wave disruption. Dans *Oceanic whitecaps*, pages 167–174. D. Reidel.
- Napari, I., Noppel, M., Vehkamäki, H., et Kulmala, M. (2002). Parametrization of ternary nucleation rates for $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ vapors. *J. Geophys. Res.*, 107(D19).
- Napelenok, S. L., Cohan, D. S., Hu, Y., et Russell, A. G. (2006). Decoupled direct 3D sensitivity analysis for particulate matter (DDM-3D/PM). *Atmos. Env.*, 40 :6112–6121.
- Nenes, A., Pandis, S., et Pilinis, C. (1998a). ISORROPIA : A new thermodynamic equilibrium model for multiphase multicomponent inorganic aerosols. *Aquat. Geoch.*, 4 :123–152.
- Nenes, A., Pilinis, C., et Pandis, S. (1998b). ISORROPIA : A new thermodynamic model for inorganic multicomponent atmospheric aerosols. *Aquatic Geochemistry*, 4 :123–152.
- Odum, J. R., Hoffmann, T., Bowman, F., Collins, D., Flagan, R. C., et Seinfeld, J. H. (1996). Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields. *Environ. Sci. Technol.*, 30(8) :2580–2585.

- Odum, J. R., Jungkamp, T. P. W., Griffin, R. J., Forstner, H. J. L., Flagan, R. C., et Seinfeld, J. H. (1997). Aromatics, reformulated gasoline, and atmospheric organic aerosol formation. *Environ. Sci. Technol.*, 31 :1890–1897.
- Oran, E. S. et Boris, J. P. (1987). *Numerical Simulation of Reactive Flow*. Elsevier.
- Pandis, S., Wexler, A., et Seinfeld, J. (1993). Secondary organic aerosol formation and transport -II. Predicting the ambient secondary organic aerosol size distribution. *Atmos. Env.*, 27A(15) :2403–2416.
- Pankow, J. F. (1994). An absorption model of the gas/aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol. *Atmos. Env.*, 28(2) :189–193.
- Park, R., Jacob, D., Field, B., et Yantosca, R. (2004). Natural and transboundary pollution influences on sulfate-nitrate-ammonium aerosols in the United States : Implications for policy. *J. Geophys. Res.*, 109 :D15204, doi :10.1029/2003JD004473.
- Passant, N. (2002). Speciation of UK emissions of NMVOC. Rapport technique, AEA Technology. Tech. Rep. AEAT/ENV/0545.
- Penner, J. E., Chang, S. Y., Chin, M., Chuang, C. C., Feichter, J., Feng, Y., Geogdzhayev, I. V., Ginoux, P., Herzog, M., Higurashi, A., Koch, D., Land, C., Lohmann, U., Mishchenko, M., Nakajima, T., Pitari, G., Soden, B., Tegen, I., et Stowe, L. (2002). A comparison of model- and satellite-derived Aerosol Optical Depth and Reflectivity. *J. Atmos. Sci.*, 59(3) :441–460.
- Pilinis, C., Capaldo, K., Nenes, A., et Pandis, S. (2000). MADM - a new Multi-component Aerosol Dynamic Model. *Aerosol Sc. and Tech.*, 32 :482–502.
- Pilinis, C. et Seinfeld, J. H. (1998). Development and evaluation of an Eulerian photochemical gas-aerosol model. *Atmos. Env.*, 22 :1985–2001.
- Pirjola, L., Tsyro, S., Tarrason, L., et Kulmala, M. (2003). A monodisperse aerosol module, a promising candidate for use in long-range transport models : Box model tests. *J. Geophys. Res.*, 108(4258). doi :10.1029/2002JD002867.
- Planet, W. (1984). Determination of total ozone amount from TIROS radiance measurements. *J. Applied Meteor.*, 23(208).
- Potukuchi, S. et Wexler, A. S. (1995a). Identifying solid-aqueous phase transitions in atmospheric aerosols. I-Neutral acidity solutions. *Atmos. Env.*, 29 :1663–1676.
- Potukuchi, S. et Wexler, A. S. (1995b). Identifying solid-aqueous phase transitions in atmospheric aerosols. II-Acidic solutions. *Atmos. Env.*, 29 :3357–3364.
- Pruppacher, H. et Klett, J. (1998). *Microphysics of Clouds and Precipitation*. Kluwer Academic Publishers.

- Pun, B., Griffin, R., Seigneur, C., et Seinfeld, J. (2002). Secondary organic aerosol 2. Thermodynamic model for gas/particle partitioning of molecular constituents. *J. Geophys. Res.*, 107(D17).
- Pun, B., Seigneur, C., et Lohman, K. (2006a). Modeling secondary organic aerosol formation via multiphase partitioning with molecular data. *Environ. Sci. Technol.*, 40 :4722–4731.
- Pun, B., Seigneur, C., et Lohman, K. (2006b). Oligomer formation in evaporating aqueous glyoxal and methyl glyoxal solutions. *Environ. Sci. Technol.*, 40 :6318–6323.
- Pun, B. K. et Seigneur, C. (2007). Investigative modeling of new pathways for secondary organic aerosol formation. *Atmos. Chem. Phys.*, 7 :2199–2216.
- Putaud, J.-P., Raes, F., Dingenen, R. V., Brüggemann, E., Facchini, M. C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., S. Rodriguez andi, J. S., Spindler, G., ten Brink, H., rseth, K. T., et Wiedensohler, A. (2004). A European aerosol phenomenology - 2 : Chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmos. Env.*, 38 :2579–2595.
- Quélo, D. (2004). *Simulation numérique et assimilation variationnelle pour la dispersion atmosphérique de polluants*. Thèse de Doctorat, École Nationale des Ponts et Chaussées.
- Ramanathan, V., Crutzen, P. J., Lelieveld, J., Mitra, A. P., Althausen, D., Anderson, J., Andreae, M. O., Cantrell, W., Cass, G. R., Chung, C. E., Clarke, A. D., Coakley, J. A., Collins, W. D., Conant, W. C., Dulac, F., Heintzenberg, J., Heymsfield, A. J., Holben, S., Howell, S., Hudson, J. ans Jayaraman, A., Kiehl, J. T., Krishnamurti, T. N., Lubin, D., McFarquhar, G., Novakov, T., Ogren, J. A., Podgorny, I. A., Prather, K., Priestley, K., Prospero, J. M., Quinn, P. K., Rajeev, K., Rash, P., Rupert, S., Sadourny, R., Satheesh, S. K., Sham, G. E., Sheridan, P., et Valero, P. J. (2001). Indian Ocean Experiment : An integrated analysis of the climate forcing and effects of the great Indo-Asian haze. *J. Geophys. Res.*, 106(D22) :28,371–28,398.
- Randriamiarisoa, H., Chazette, P., Couvert, P., Sanak, J., et Mégie, G. (2006). Relative humidity impact on aerosol parameters in a Paris suburban area. *Atmos. Chem. Phys.*, 6(5) :1389–1407.
- Raut, J.-C. et Chazette, P. (2007a). Retrieval of aerosol complex refractive index from a synergy between lidar, sunphotometer and in situ measurements during LISAIR campaign. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 7 :1017–1065.
- Raut, J.-C. et Chazette, P. (2007b). Vertical profiles of urban aerosol complex refractive index in the frame of ESQUIF airborne measurements. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 7 :10799–10835.

- Refsgaard, J. C., van der Sluijs, J. P., Hojberg, A. L., et Vanrolleghem, P. A. (2007). Uncertainty in the environmental modelling process - A framework and guidance. *Atmos. Env.*, 22 :1543–1556.
- Riemer, N., Vogel, H., Vogel, B., Schell, B., Ackermann, I., Kessler, C., et Hass, H. (2003). Impact of heterogeneous hydrolysis of NO_2 on chemistry and nitrate aerosol formation in the lower troposphere under photochemical conditions. *J. Geophys. Res.*, 108(D4, 4144) :doi :10.1029/2002JD002436.
- Riishojgaard, L. (1996). On four-dimensional variational assimilation of ozone data weather prediction models. *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 122 :1545–1571.
- Robles González, C., Schaap, M., de Leeuw, G., Builtjes, P. J. H., et Van Loon, M. (2003). Spatial variation of aerosol properties over Europe derived from satellite observations and comparison with model calculations. *Atmos. Chem. Phys.*, 3 :521–533.
- Russell, A. et Dennis, R. (2000). NARSTO critical review of photochemical models and modeling. *Atmos. Env.*, 34 :2,283–2,234.
- Saltelli, A. (1999). Sensitivity analysis : Could better methods be used? *J. Geophys. Res.*, 104(D3) :3789–3793.
- Sartelet, K., Hayami, H., et Sportisse, B. (2007a). Dominant aerosol processes during high-pollution episodes over Greater Tokyo. *J. Geophys. Res.*, 112(D14214) :doi :10.1029/2006JD007885.
- Sartelet, K., Hayami, H., et Sportisse, B. (2007b). MICS Asia Phase II – Sensitivity to the aerosol module. *Atmos. Env.*, doi :10.1016/j.atmosenv.2007.03.005.
- Sartelet, K. N., Debry, E., Fahey, K. M., Roustan, Y., Tombette, M., et Sportisse, B. (2007c). Simulation of aerosols and gas-phase species over Europe with the Polyphemus system. Part I : model-to-data comparison for 2001. *Atmos. Env.*, 29 :6116–6131.
- Sartelet, K. N., Hayami, H., Albriet, B., et Sportisse, B. (2006). Development and preliminary validation of a modal aerosol model for tropospheric chemistry : MAM. *Aerosol Sc. and Tech.*, 40(2) :118–127(10).
- Schaap, M. (2003). *On the importance of aerosol nitrate over Europe. Data analysis and modelling*. Thèse de Doctorat, University of Utrecht, The Netherlands.
- Schaap, M., Van Der Gon, H., Dentener, F., Visschedijk, A., Van Loon, M., ten Brink, H., Putaud, J.-P., Guillaume, B., Liousse, C., et Builtjes, P. (2004a). Anthropogenic black carbon and fine aerosol distribution over Europe. *J. Geophys. Res.*, 109 :D18207, doi :10.1029/2003JD004330.
- Schaap, M., Van Loon, M., ten Brink, H. M., Dentener, F. J., et Builtjes, P. J. H. (2004b). Secondary inorganic aerosol simulations for Europe with special attention to nitrate. *Atmos. Chem. Phys.*, 4 :857–874.

- Schell, B. (2000). *Die Behandlung sekundärer organischer Aerosole in einem komplexen Chemie-Transport-Modell*. Thèse de Doctorat, Univ. Köln.
- Schell, B., Ackermann, I. J., et Haas, H. (2001a). Modeling the formation of secondary organic aerosol within a comprehensive air quality model system. *J. Geophys. Res.*, 106(D22) :28,275–28,293.
- Schell, B., Ackermann, I. J., Hass, H., Binkowski, F. S., et Ebel, A. (2001b). Modeling the formation of secondary organic aerosol within a comprehensive air quality model. *J. Geophys. Res.*, 106 :28,275–28,293.
- Schmidt, H., Derognat, C., Vautard, R., et Beekmann, M. (2001). A comparison of simulated and observed ozone mixing ratios for the summer of 1998 in Western Europe. *Atmos. Env.*, 35 :6277–6297.
- Scott, B. (1978). Parameterization of sulfate removal by precipitation. *J. Applied Meteor.*, 17 :1375–1389.
- Segers, A. (2002). *Data assimilation in atmospheric chemistry models using Kalman filtering*. Thèse de Doctorat, Delft University.
- Seigneur, C., Pun, B., Pai, P., Louis, J.-F., Solomon, P., Emery, C., Morris, R., Zahniser, M., Worsnop, D., Koutrakis, P., White, W., et Tombach, I. (2000). Guidance for the performance evaluation of three-dimensional air quality modeling systems for particulate matter and visibility. *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 50 :588–599.
- Seinfeld, J. (1985). *Atmospheric Physics and Chemistry of Air Pollution*. Wiley.
- Seinfeld, J. H. et Pandis, S. N. (1998). *Atmospheric chemistry and physics*. Wiley-Interscience.
- Simpson, D., Fagerli, H., Jonson, J. E., Tsyro, S., Wind, P., et Tuovinen, J.-P. (2003). Transboundary acidification, eutrophication and ground level ozone in Europe. Part I : Unified EMEP model description. Rapport technique, EMEP.
- Simpson, D., Winiwarter, W., Börjesson, G., Cinderby, S., Ferreira, A., Guenther, A., Hewitt, C., Janson, R., Khalil, M., Owen, S., Pierce, T., Puxbaum, H., Shearer, M., Skiba, U., Steinbrecher, R., Tarrason, L., et Oquist, M. (1999). Inventorying emissions from nature in Europe. *J. Geophys. Res.*, 104(D7) :8113–8152.
- Smith, M. H. et Harrison, N. M. (1998). The sea spray generation function. *J. Atmos. Sci.*, 29(Suppl. 1) :S189–S190.
- Sportisse, B. (2007a). *Pollution Atmosphérique. Des processus à la modélisation*. Springer France.
- Sportisse, B. (2007b). A review of parameterizations for modeling dry deposition and scavenging of radionuclides. *Atmos. Env.*, 41 :2683–2698.

- Sportisse, B., Debry, E., Fahey, K., Roustan, Y., Sartelet, K., et Tombette, M. (2006). PAM project (Multiphase Air Pollution) : description of the aerosol models SIREAM and MAM. Rapport Technique 2006-08, CEREAA. Available at <http://www.enpc.fr/cerea/polyphemus>.
- Sportisse, B. et Djouad, R. (2003). Mathematical investigation of mass transfer for atmospheric pollutants into a fixed droplet with aqueous chemistry. *J. Geophys. Res.*, 108(D2) :4073.
- Sportisse, B. et Du Bois, L. (2002). Numerical and theoretical investigation of a simplified model for the parameterization of below-cloud scavenging by falling raindrops. *Atmos. Env.*, 36 :5719–5727.
- Stockwell, W., Kirchner, F., et Kuhn, M. (1997). A new mechanism for regional chemistry modeling. *J. Geophys. Res.*, 102(D22) :25,847–25,879.
- Strader, R., Gurciullo, C., Pandis, S., Kumar, N., et Lurmann, F. (1998). Development of a gas-phase chemistry, secondary organic aerosol and aqueous-phase chemistry modules for PM modelling. Technical report, STI.
- Surratt, J., Kroll, J., Kleindienst, T., Edney, E., Claeys, M., Sorooshian, A., NG, N., Offenberg, J., Lewandowski, M., Jaoui, M., Flagan, R., et Seinfeld, J. (2007). Evidence of organosulfates in secondary organic aerosol. *Environ. Sci. Technol.*, 41 :517–527.
- Tombette, M. et Chazette, P. (2007). Comparaisons entre les observations de la campagne LISAIR et le modèle d’aérosols SIREAM. Rapport Technique 2007-18, CEREAA.
- Tombette, M., Chazette, P., et Sportisse, B. (2008). Simulation of aerosol optical properties over Europe with a 3D size-resolved aerosol model : comparisons with AERONET data. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 8 :1321–1365.
- Tombette, M., Fahey, K., Sartelet, K., et Sportisse, B. (2005). Aerosol modeling at regional scale : A sensitivity study with the Polyphemus platform. Dans *Proceedings of GLOREAM 2005*.
- Tombette, M., Sartelet, K. N., Debry, E., Fahey, K. M., Roustan, Y., et Sportisse, B. (2007). Simulation of aerosols and gas-phase species over Europe with the Polyphemus system. Part II : Sensitivity analysis. Submitted to *Atmos. Env.*
- Tombette, M. et Sportisse, B. (2007). Aerosol modeling at a regional scale : Model-to-data comparison and sensitivity analysis over Greater Paris. *Atmos. Env.*, 41 :6941–6950.
- Torseth, K. et Hov, O. (2003). The EMEP monitoring strategy 2004-2009. Rapport technique, EMEP/CCC. EMEP/CCC report – 9/2003.

- Trimborn, A., Hinz, K.-P., et Spengler, B. (2002). Online analysis of atmospheric particles with a transportable laser mass spectrometer during LACE 98. *J. Geophys. Res.*, 107(D21).
- Troen, I. B. et Mahrt, L. (1986). A simple model of the atmospheric boundary layer ; sensitivity to surface evaporation. *Boundary-Layer Meteor.*, 37 :129–148.
- Tsyro, S. (2001). Description of the Lagrangian Acid Deposition Model. Rapport technique, EMEP. Technical report.
- Tulet, P. (2000). *Modélisation physico-chimique de la pollution régionale : impacts des divers processus de transport des polluants gazeux en situations complexes et tests de validations*. Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier (Toulouse III).
- Van Loon, M., Roemer, M., et Builtjes, P. (2004). Model inter-comparison in the framework of the review of the unified EMEP model. Rapport technique, TNO Environment Energy and Process Innovation. TNO report – R2004/282.
- Van Loon, M., Vautard, R., Schaap, M., Bergstrom, R., Bessagnet, B., Brandt, J., Builtjes, P., Christensen, J., Cuvelier, C., Graff, A., Jonson, J., Krol, M., Langner, J., Roberts, P., Rouil, L., Stern, R., Tarrasón, L., Thunis, P., Vignati, E., White, L., et Wind, P. (2007). Evaluation of long-term ozone simulations from seven air quality models and their ensemble. *Atmos. Env.*, 41 :2083–2097.
- Varutbangkul, V., Brechtel, F. J., Bahreini, R., Ng, N. L., Keywood, M. D., Kroll, J. H., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H., Lee, A., et Goldstein, A. H. (2006). Hygroscopicity of secondary organic aerosols formed by oxidation of cycloalkenes, monoterpenes, sesquiterpenes, and related compounds. *Atmos. Chem. Phys.*, 6 :2367–2388.
- Vautard, R., Bessagnet, B., Chin, M., et Menut, L. (2005). On the contribution of natural Aeolian sources to particulate matter concentrations in Europe : Testing hypotheses with a modelling approach. *Atmos. Env.*, 39 :3291–3303.
- Vautard, R., Builtjes, P., Thunis, P., Cuvelier, C., Bedogni, M., Bessagnet, B., Honoré, C., Moussiopoulos, N., Pirovano, G., Schaap, M., Stern, R., Tarrason, L., et Wind, P. (2007). Evaluation and intercomparison of Ozone and PM₁₀ simulations by several chemistry transport models over four European cities within the Citydelta project. *Atmos. Env.*, 41 :173–188.
- Vehkamäki, H., Kulmala, M., Napari, I., Lehtinen, K., Timmrek, C., Noppel, M., et Laaksonen, A. (2002). An improved parametrization for sulfuric acid-water nucleation rates for tropospheric and stratospheric conditions. *J. Geophys. Res.*, 107(D22) :doi :10.1029/2002JD002184.
- Venkatram, A. et Pleim, J. (1999). The electrical analogy does not apply to modeling dry deposition particles. *Atmos. Env.*, 33 :3075–3076.

- Verwer, J. G., Spee, E. J., Blom, J. G., et Hundsdorfer, W. (1999). A second-order Rosenbrock method applied to photochemical dispersion problems. *SIAM J. Sci. Comp.*, 20 :1456–1480.
- Vinuesa, J.-F. et de Arellano, J. V.-G. (2005). Introducing effective reaction rates to account for the inefficient mixing of the convective boundary layer. *Atmos. Env.*, 39 :445–461.
- Walcek, C. J. et Taylor, G. R. (1986). A theoretical method for computing vertical distributions of acidity and sulfate production within cumulus clouds. *J. Atmos. Sci.*, 43(4) :339–355.
- Warneck, P. (1988). *Chemistry of the natural atmosphere*. Academic Press, New York.
- Wesely, M. L. (1989). Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models. *Atmos. Env.*, 23(6) :1293–1304.
- Wexler, A., Lurmann, W., et Seinfeld, J. (1994). Modelling urban and regional aerosols - Model development. *Atmos. Env.*, 28 :531–546.
- Wexler, A. et Seinfeld, J. (1990). The distribution of ammonium salts among a size and composition dispersed aerosol. *Atmos. Env.*, 24A(5) :1231–1246.
- Wexler, A. S. et Seinfeld, J. H. (1991). Second-generation inorganic aerosol model. *Atmos. Env.*, 25A :2731–2748.
- Wiscombe, W. J. (1980). Improved Mie scattering algorithms. *Applied Optics*, 19 :1505–1509.
- Yu, H., Kaufman, Y. J., Chin, M., Feingold, G., Remer, L. A., Anderson, T. L., Balkanski, Y., Belloin, N., Boucher, O., Christopher, S., DeCola, P., Kahn, R., Koch, D., Loeb, N., Reddy, M. S., Schultz, M., Takemura, T., et Zhou, M. (2006). A review of measurement-based assessments of the aerosol direct radiative effect and forcing. *Atmos. Chem. Phys.*, 6 :613–666.
- Zhang, L., Gong, S., Padro, J., et Barrie, L. (2001). A size-segregated particle dry deposition scheme for an atmospheric aerosol module. *Atmos. Env.*, pages 549–560.
- Zhang, M. K., E.M., K., A.S., W., P.V., B., et G.S., T. (2005). Size distribution of sea-salt emissions as a function of relative humidity. *Atmos. Env.*, 39 :3373–3379.
- Zhang, Y., Liu, P., Queen, A., Misenis, C., Pun, B., Seigneur, C., et Wu, S. (2006). A comprehensive performance evaluation of MM5-CMAQ for the Summer 1999 Southern Oxidants Study episode- Part II : Gas and aerosol predictions. *Atmos. Env.*, 40 :4839–4855.
- Zhang, Y., Pun, B., Vijayaraghavan, K., Wu, S.-Y., Seigneur, C., Pandis, S., Jacobson, M., Nenes, A., et Seinfeld, J. (2004). Development and application of the Model of Aerosol Dynamics, Reaction Ionization, and Dissolution (MADRID). *J. Geophys. Res.*, 109(D01202).