



**HAL**  
open science

# Analyse de la pollution atmosphérique aux échelles locale et régionale. Modélisation spatiale et temporelle à l'aide d'une méthode de scénarii épisodiques

Christelle Philippe

## ► To cite this version:

Christelle Philippe. Analyse de la pollution atmosphérique aux échelles locale et régionale. Modélisation spatiale et temporelle à l'aide d'une méthode de scénarii épisodiques. Modélisation et simulation. INSA de Rouen, 2004. Français. NNT: . tel-00006789

**HAL Id: tel-00006789**

**<https://theses.hal.science/tel-00006789>**

Submitted on 1 Sep 2004

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

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

# THESE

Présentée à

## L'INSTITUT NATIONAL des SCIENCES APPLIQUEES DE ROUEN

En vue de l'obtention du  
**DOCTORAT DE L'INSA de ROUEN**

DISCIPLINE : PHYSIQUE  
SPECIALITE : ENERGETIQUE

Par

**Christelle Philippe**

ANALYSE DE LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE AUX  
ECHELLES LOCALE ET REGIONALE.  
MODELISATION SPATIALE ET TEMPORELLE A L'AIDE  
D'UNE METHODE DE SCENARII EPISODIQUES

soutenue le 8 juillet 2004

### Composition du jury :

#### Rapporteurs :

M. Durand Pierre  
M. Sportisse Bruno

Directeur de recherche CNRS meteo-France  
Professeur à l'Ecole des Ponts et Chaussées

#### Examineurs :

M. Coppalle Alexis  
Mme. Delmas Véronique  
M. Galoo Jean Claude  
M. Georgiev Krassimir  
M. Thunis Philippe  
M. Mensink Clemens

Professeur à l'INSA de Rouen  
Ingénieur responsable des réseaux Air Normand  
Professeur à l'Ecole des mines de Douai  
Dr au Central Laboratory for Parallel Processing  
Dr au JRC ISPRA  
Dr au Centre for Remote Sensing and Atmospheric Processes



# Remerciements

Je remercie MM TRINITE et LEDOUX d'avoir eu l'amabilité de m'accueillir au sein de leur laboratoire et permis la réalisation de cette thèse.

Je tiens à remercier tous les membres du jury qui ont bien voulu examiner ce travail :

M. Duran Pierre  
M. Sportisse Bruno  
M. Coppalle Alexis  
Mme Delmas Véronique  
M. Galoo Jean Claude  
M. Georgiev Krassimir  
M. Thunis Philippe  
M. Mensink Clemens

Et en particulier, MM Sportisse et Durand qui ont accepté d'en être les rapporteurs.

Cette thèse a été effectuée sous la direction de M. Coppalle Alexis. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour la confiance qu'il m'a toujours accordée au cours de ces années.

Je remercie Cécile Honoré, Philippe Olivier, Guy Moebs et Clavier Matthieu pour leur aide sur certaines parties de cette thèse.

Je remercie messieurs Clevers, Guillotin, Honoré, Maillot et Montier pour leur aide à trouver des enseignements, et la confiance qu'ils m'ont accordée en me les confiant.

Je remercie également tout le personnel du CORIA qui a contribué de près ou de loin au bon fonctionnement de cette thèse.

Que l'ensemble des doctorants et en particulier mes trois compères (par ordre alphabétique pour ne pas faire de jaloux) Karine Cannevière, Matthieu Rullaud et Jérôme Yon, trouve en ces quelques lignes le témoignage de ma reconnaissance pour leur soutien et leurs précieux conseils.

J'adresse un clin d'œil particulier, témoignage de ma gratitude à mes parents à qui je dois mes études et en outre le fait être docteur aujourd'hui.

Et enfin, merci à mon compagnon et mon frère pour avoir su vivre avec moi pendant ses années d'études supérieures et pour m'avoir toujours soutenue. Mes derniers remerciements iront à Nathan pour ses nombreux petits sourires et ses 'areu' si réconfortants.



# Tables des matières

<b>Chapitre 1 : Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>I. Historique et définitions</b>	<b>1</b>
<b>I.1. Historique</b>	<b>1</b>
<b>I.2. Définitions</b>	<b>2</b>
<b>I.3. La pollution au sein de l'atmosphère</b>	<b>2</b>
<b>II. Scénarii propices aux épisodes de pollution</b>	<b>4</b>
<b>II.1. La pollution photochimique</b>	<b>4</b>
<b>II.2. Le phénomène d'inversion de température</b>	<b>5</b>
<b>III. Les échelles spatiales</b>	<b>7</b>
<b>III.1. La pollution à l'échelle locale : la pollution de proximité</b>	<b>7</b>
<b>III.2. La pollution à l'échelle régionale</b>	<b>8</b>
<b>III.3. La pollution planétaire</b>	<b>8</b>
<b>III.4. Les modèles associés à ces échelles spatiales</b>	<b>9</b>
<b>IV. Effets sur la santé et seuils d'alerte</b>	<b>9</b>
<b>V. Les différentes approches pour modéliser la pollution atmosphérique</b>	<b>11</b>
<b>V.1. Les approches Eulérienne et Lagrangienne</b>	<b>11</b>
V.1.1 . L'approche Eulérienne	11
V.1.2 . L'approche Lagrangienne	12
V.1.3 . Le couplage : modèles sous mailles	12
<b>V.2. Les modèles épisodiques</b>	<b>12</b>
<b>Chapitre 2 : Présentation du code de calcul</b>	<b>15</b>
<b>I. Généralité sur la résolution de l'équation de transport d'une espèce</b>	<b>15</b>
<b>I.1. Equation</b>	<b>15</b>
<b>I.2. Résolution du transport</b>	<b>16</b>
<b>I.3. Modélisation de la chimie photo-oxydante</b>	<b>19</b>
<b>II. Résolution des équations par TRANSCHIM</b>	<b>19</b>
<b>II.1. Intégration en temps</b>	<b>19</b>
<b>II.2. Résolution du transport par TRANSCHIM</b>	<b>21</b>
II.2.1 . Le schéma en espace	21
II.2.2 . Raffinement	22
<b>III. Modélisation de la chimie par TRANSCHIM</b>	<b>24</b>

<b>III.1. Les solveurs</b>	<b>24</b>
III.1.1 . Equations de la chimie atmosphérique	24
III.1.2 . QSSA	25
III.1.3 . Méthode de Rosenbrock	26
III.1.4 . Schéma chimique Twostep	26
III.1.4.1 . Méthode de résolution de Gauss Seidel à pas de temps constant	27
III.1.4.2 . Méthode de résolution de Gauss Seidel à pas de temps variable	28
III.1.5 . Comparaison entre Twostep à pas de temps variable et QSSA	28
III.1.6 . Comparaison entre Twostep à pas de temps fixe et QSSA	33
III.1.7 . Insertion dans un code avec transport	36
<b>III.2. Les mécanismes chimiques : MoCA et Melchior</b>	<b>40</b>
III.2.1 . Simulation avec une chimie de nuit -Scénario 1-	41
III.2.2 . Simulation avec une chimie de jour et un angle zénithal $\theta$ fixe -Scénario 2-	43
III.2.3 . Simulation avec une chimie de jour et un angle zénithal $\theta$ variable -Scénario 3-	44
<b>IV. Conclusion</b>	<b>47</b>
<b>Chapitre 3 : Parallélisation d'un code de pollution atmosphérique</b>	<b>49</b>
<b>I. Pourquoi paralléliser ?</b>	<b>50</b>
<b>I.1. Gain de temps : perspective de calculs à long terme</b>	<b>50</b>
<b>I.2. Utilisation des ressources</b>	<b>51</b>
<b>II. Différentes façons de paralléliser un code de chimie-transport des polluants atmosphériques</b>	<b>51</b>
<b>II.1. Parallélisation par espèces</b>	<b>52</b>
<b>II.2. Parallélisation par découpage du domaine</b>	<b>52</b>
II.2.1 . Parallélisation de la partie chimique uniquement	52
II.2.2 . Parallélisation de la chimie et du transport	53
<b>III. Les différents modes de communication</b>	<b>53</b>
<b>III.1. Communication point à point</b>	<b>54</b>
<b>III.2. Communication de groupe</b>	<b>54</b>
III.2.1 . Diffusion	54
III.2.2 . Comméragé	55
<b>IV. Les bibliothèques de communication</b>	<b>55</b>
<b>V. Les critères de validation du gain de temps</b>	<b>55</b>
<b>V.1. Accélération et efficacité</b>	<b>56</b>
<b>V.2. Formule d'Amdahl</b>	<b>56</b>
<b>V.3. Temps CPU et temps de calcul</b>	<b>57</b>
<b>VI. Description des machines parallèles</b>	<b>57</b>
<b>VI.1. Illiac8</b>	<b>57</b>
<b>VI.2. Les réseaux de machines</b>	<b>58</b>
<b>VII. Le découpage</b>	<b>58</b>

<b>VII.1. Influence du langage de programmation sur le découpage</b>	<b>58</b>
VII.1.1 . Structure de la mémoire	59
VII.1.2 . Stockage des données	60
VII.1.3 . Description du cas test	61
VII.1.4 . Résultats pour le réseau ‘Cluster 1’	64
VII.1.5 . Résultats pour le réseau ‘Cluster 2’	65
<b>VII.2. Gestion des deux domaines</b>	<b>65</b>
<b>VIII. L’étude des performances de l’algorithme parallèle de TRANSCHIM</b>	<b>66</b>
<b>VIII.1. Cas inerte</b>	<b>67</b>
<b>VIII.2. Cas chimique</b>	<b>71</b>
VIII.2.1 . Cas avec chimie simplifiée	72
VIII.2.2 . Cas avec chimie détaillée	73
<b>IX. Etude de la répartition de la charge de travail</b>	<b>75</b>
<b>IX.1. Importance de la chimie</b>	<b>78</b>
<b>IX.2. Méthode de load balancing dynamique</b>	<b>78</b>
<b>IX.3. Résultats</b>	<b>79</b>
<b>X. Etude paramétrique sur une ville simplifiée</b>	<b>80</b>
<b>X.1. Influence de la température</b>	<b>81</b>
<b>X.2. Influence de l’humidité relative</b>	<b>83</b>
<b>X.3. Influence des coefficients de diffusion</b>	<b>83</b>
<b>X.4. Influence de la vitesse de vent</b>	<b>84</b>
<b>X.5. Récapitulatif</b>	<b>85</b>
<b>XI. Conclusion</b>	<b>86</b>
<b>Chapitre 4 : Simulation à long terme : le projet CITY DELTA</b>	<b>89</b>
<b>I. Le projet CITY DELTA</b>	<b>89</b>
<b>Partie I : Description de la méthode des scénarii épisodiques</b>	<b>93</b>
<b>II. Notre contribution au projet</b>	<b>95</b>
<b>II.1. Les modèles statistiques</b>	<b>96</b>
II.1.1 . Méthode du plus proche voisin : « k-means »	97
II.1.2 . Méthode factorielle : analyse en composantes principales	97
II.1.3 . Méthode hiérarchique : « average linkage » et « Ward’s method »	98
<b>II.2. Notre méthode de scénarii épisodiques</b>	<b>99</b>
II.2.1 . Nombre de scénarii	99
II.2.2 . Critère de sélection	99
II.2.3 . Vérification des journées sélectionnées	102
II.2.4 . Points de discussion	106
II.2.4.1 . Choix des conditions limites	106
II.2.4.2 . Détermination de la période représentative d’un scénario	106
II.2.4.3 . Influence des paramètres météorologiques sur le critère de sélection	113
<b>II.3. Comparaison de notre méthode avec les classifications statistiques</b>	<b>118</b>

---

II.3.1 . Comparaison théorique _____	118
II.3.2 . Comparaison avec une méthode hiérarchique _____	119
<b>II.4. Extension du critère de sélection _____</b>	<b>122</b>
<i>Partie II : Résultats des simulations numériques _____</i>	<i>125</i>
<i>III. Cas de base et scénarii _____</i>	<i>127</i>
III.1. Le cas de base et les critères de sélection des modèles _____	127
III.2. Les scénarii de réductions _____	128
<i>IV. Validation de la méthode des scénarii sur le cas de base _____</i>	<i>129</i>
IV.1. Etude des moyennes et des AOT40 fournies par TRANSCHIM, comparaison par rapport aux capteurs et par rapport au modèle CHIMERE _____	129
IV.2. Comparaison des résultats fournis par la méthode de scénarii épisodiques par rapport à ceux fournis par la simulation totale _____	135
IV.3. Etude sur les jours extrêmes _____	140
IV.4. Exploitation de l'étude paramétrique : influence de la température _____	145
<i>V. Comparaison des résultats à ceux fournis par d'autres modèles _____</i>	<i>148</i>
V.1. Comparaison entre la méthode de scénarii épisodiques et la simulation totale fournie par d'autres modèles _____	148
V.2. Etude des résultats de TRANSCHIM en fonction de la taille des mailles _____	151
<i>VI. Les Scénarii _____</i>	<i>153</i>
<i>VII. Conclusion _____</i>	<i>154</i>
<i>Conclusion générale _____</i>	<i>155</i>
<i>Annexe 1 : Mécanismes chimiques MoCA et Melchior _____</i>	<i>159</i>
<i>Annexe 2 : Les différentes machines parallèles existantes _____</i>	<i>181</i>
<i>Annexe 3 : Simulation d'une source rectiligne _____</i>	<i>183</i>
<i>Annexe 4 : Ville simplifiée _____</i>	<i>187</i>
<i>Annexe 5 : Paramétrisation de Louis _____</i>	<i>197</i>
<i>Annexe 6 : Campagne de mesure sur Lille _____</i>	<i>199</i>
<i>Annexe 7 : Les villes et laboratoires participants au projet CITY DELTA _____</i>	<i>205</i>

# Chapitre 1 :

## Introduction générale

« L'air de Paris est si mauvais que je le fais toujours bouillir avant de respirer »

*Erik Satie* (compositeur 1866-1925)

### I. Historique et définitions

#### I.1. Historique

Les prémisses de la surveillance de qualité de l'air font suite à un épisode de pollution qui a marqué ce siècle. En 1952, trois jours de pollution intense (le smog : un mélange de fumée et de brouillard) à Londres, ont provoqué des troubles respiratoires graves chez les personnes fragilisées, pouvant aller jusqu'à donner la mort à ces dernières [110]. Plus récemment et d'une ampleur plus globale, la découverte du trou dans la couche d'ozone et des pluies acides, mais aussi la catastrophe de Tchernobyl ont montré l'importance de la qualité de l'air, des mesures anti-pollution et des études de dispersion des polluants dans l'atmosphère.

De nos jours, 40 associations de surveillance de l'air [111], missionnées par l'Etat, les collectivités locales, les industriels et les associations de protection de l'environnement, informent en permanence le public des concentrations d'ozone mesurées, notamment via leurs sites Internet. Plus de 300 capteurs d'ozone sont aujourd'hui présents sur le territoire national.

Bien que la pollution atmosphérique ne soit pas un phénomène nouveau, la surveillance et les mesures anti-pollution sont relativement récentes. En effet, les premières mesures de pollution de l'air sont apparues vers le milieu du siècle dernier. Pour Paris, par exemple [112], le premier réseau fut installé en 1956. Mais les mesures par secteurs d'activité (routes, usines, ...) n'apparaissent qu'à partir de 1972, et l'information au public que bien plus tard (en 1994). Quelques dates, rappelées ci-dessous, montrent l'évolution du développement de l'étude de la qualité de l'air.

- 1956 : installation du premier réseau de surveillance de la pollution urbaine par le Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris.
- 1972 : mise en place du réseau de surveillance de la pollution automobile par le Laboratoire Central de la Préfecture de Police.
- 1973 : mise en service par EDF du premier réseau de surveillance automatisé permettant le contrôle de l'impact des centrales électriques d'Ile-de-France (25 stations).
- 1979 : mise en place du réseau AIRPARIF intégrant en partie les réseaux existants et les complétant par de nouvelles stations multipolluants (75 stations).
- 1992-1995 : Mise en place de l'indice de qualité de l'air qui deviendra par la suite l'indice « ATMO ».

## I.2. Définitions

La *pollution* recouvre une multitude de mécanismes et d'actions dont les conséquences sont une dégradation de notre environnement. Il n'est, du fait, pas aisé de la définir. Selon une vieille définition de la Maison Blanche (datant de 1965) : « *la pollution est une modification défavorable du milieu naturel, qui apparaît en totalité ou en partie comme un sous-produit de l'action humaine...* ». Cette définition ne prend en compte que les émissions dues à l'action humaine et désigne la pollution comme l'effet des diverses substances déversées par l'homme et ses activités dans la biosphère. De nos jours, une définition prendrait en compte également les sources biogéniques (sources naturelles : comme les volcans, les incendies, les mers ... également sources d'émissions polluantes -bien que non contrôlables-). De plus, certaines substances émises sont inoffensives, c'est leur concentration importante, leur accumulation, ou les réactions chimiques qu'elles occasionnent avec d'autres espèces présentes dans l'atmosphère, qui les rendent polluantes. Les substances susceptibles d'avoir des effets nocifs sur la santé humaine et / ou l'environnement dans son ensemble, introduites directement ou indirectement dans l'air ambiant, sont donc qualifiées de *polluants*. L'ozone est l'un des polluants les plus connus, pourtant il n'est pas émis par l'homme. En effet, l'ozone fait partie des *polluants secondaires*, c'est à dire qu'il est créé par réactions chimiques entre d'autres espèces. Il existe des espèces polluantes émises directement (*polluants primaires*), comme les oxydes d'azote, ou les composés organiques volatils, le monoxyde de carbone ou encore le dioxyde de soufre... provenant principalement de rejets industriels tels que les transports et les usines (sources anthropiques par opposition aux sources biogéniques évoquées précédemment).

Il convient donc de se demander quelle est la composition normale de l'atmosphère. L'air ordinaire est un mélange de plusieurs gaz, dont les deux principaux sont l'oxygène (21 %) et l'azote (78 %). La quantité restante est constituée de gaz sous forme de trace (argon, néon, krypton, xénon, hélium, vapeur d'eau, gaz carbonique, ozone..). L'air ambiant tient également en suspension une multitude de poussières d'origines minérales et organiques. Les constituants de l'air atmosphérique peuvent se ranger en deux catégories :

- ceux qui ont un caractère permanent, soit par l'immuabilité de leur état physique (le néon), par la constance de leur concentration, tout au moins dans les basses couches (l'azote),
- et ceux qui n'apparaissent dans l'atmosphère qu'au cours d'un cycle durant lequel se modifie soit leur phase (la vapeur d'eau), soit leur nature chimique (l'ozone par action photochimique du rayonnement solaire sur l'oxygène).

On remarque que les polluants font donc partie d'un très petit pourcentage de l'atmosphère, mais ils peuvent avoir de grosses conséquences sur la santé ou les récoltes si leurs concentrations sont trop fortes.

## I.3. La pollution au sein de l'atmosphère

Les substances présentes dans l'atmosphère sont multiples et de différentes natures. Il existe donc une multitude d'espèces chimiques polluantes, la plus connue et la plus étudiée est l'ozone. Il est à noter, tout de même, que si l'ozone est néfaste à basse altitude, l'ozone stratosphérique, située à 25 km d'altitude environ, exerce un effet bénéfique en tant que filtre des rayonnements solaires ultraviolets.

Comme nous l'avons évoqué, l'existence d'une espèce chimique n'est pas néfaste en soi, c'est son taux de concentration qui détermine son caractère polluant. Cependant, il n'y a

pas que la chimie qui joue un rôle prépondérant. En effet, les données relatives à la source d'émission (température, hauteur, diamètre, débit ...), les critères météorologiques (pression, humidité, vitesse de vent ...), la topographie du domaine, l'absorption par les plantes ... interviennent sur les concentrations des polluants. Les concentrations des polluants primaires sont maximales à proximité des sources d'émission, puis tendent à diminuer au fur et à mesure que l'on s'éloigne de celles-ci, du fait de leur dilution dans l'air. Certains paramètres peuvent à la fois aider à disperser les polluants et dans des conditions particulières peuvent être la cause de leur stagnation. Par exemple, les polluants se dispersent d'autant plus qu'ils sont rejetés verticalement et en hauteur (le vent étant généralement plus fort en altitude). Cependant, le vent peut aussi être à l'origine d'un phénomène appelé la retombée de panache qui se produit par vent établi, modéré ou fort en toutes saisons : les polluants sont alors rabattus vers le sol.

Le vent et les autres paramètres météorologiques sont fortement influencés par l'atmosphère qui les entoure. C'est pourquoi il est important de connaître la structure de l'atmosphère, afin de voir de quelle façon celle-ci agit sur la dispersion des polluants.

La partie basse de la troposphère est appelée la *couche limite atmosphérique* (CLA), elle est d'une hauteur de un kilomètre environ. La partie la plus près du sol s'appelle la *couche de surface*. Au-dessus de celles-ci se situe la dernière couche de la troposphère, l'*atmosphère libre* (cf. Figure 1).

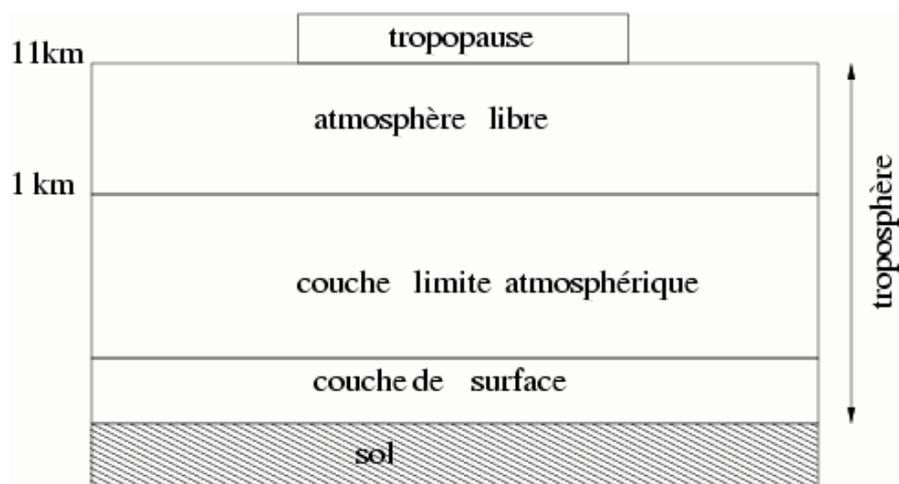


Figure 1 : Structure de la basse atmosphère

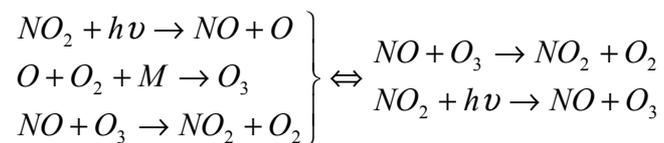
Ces différentes couches sont sensibles aux effets thermiques, elles peuvent être stables ou instables. Ces deux états influencent fortement la dispersion des polluants de manières différentes. La description détaillée de ces phénomènes est disponible dans l'ouvrage de Stull (1975 [91] et 1988 [92]). Nous ne ferons ici qu'un bref résumé des conséquences sur la pollution atmosphérique urbaine.

## II. Scénarii propices aux épisodes de pollution

La majorité des polluants atmosphériques est émise à des niveaux proches du sol. Les propriétés physiques et la turbulence de CLA influencent les capacités dispersives de l'atmosphère et donc le niveau de pollution, pouvant provoquer des épisodes de pollution.

### II.1. La pollution photochimique

La pollution photochimique correspond aux polluants formés par le biais du rayonnement solaire à partir des espèces chimiques présentes dans l'atmosphère. Comme les paramètres météorologiques varient en fonction des saisons, les phénomènes de photochimie sont plus spécifiques à une période de l'année. On rencontre davantage ce type de pollution en été et tout particulièrement les jours chauds et ensoleillés, avec un vent faible. L'ozone est l'un de ces polluants. Il met en jeu les oxydes d'azotes grâce au cycle de Chapman (cf. Equation 1).



Equation 1 : Cycle de Chapman

Mais l'ozone est aussi produit grâce à d'autres réactions chimiques faisant intervenir les Composés Organiques Volatils (COV), qui jouent le rôle de précurseurs. De plus, si le vent est faible, l'ozone créé stagne à proximité des sources d'émission, ce qui conduit à un pic de pollution. On remarque sur le graphique du cycle de formation de l'ozone (cf. Figure 2) que le maximum est atteint en fin d'après-midi. L'évolution des concentrations d'ozone se déroule essentiellement en deux phases qui dépendent de l'éclairement solaire. Durant la première phase de 6h à 16h environ, le soleil réchauffe progressivement le sol créant des structures turbulentes qui dispersent les oxydes d'azote. De plus, la dégradation des COV engendre des radicaux tel que HO<sub>2</sub> qui favorisent par la suite le cycle de formation NO+HO<sub>2</sub>→NO<sub>2</sub>+OH, ainsi la destruction de l'ozone par NO+O<sub>3</sub>→NO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> est moins sollicitée. Ce phénomène crée donc une hausse de l'ozone durant cette période. Ensuite, pendant la baisse de l'éclairement solaire et la nuit, l'ozone se retrouve consommé par les radicaux et n'est plus produit, un phénomène de dépôt sec s'ajoute également à sa consommation.

A l'inverse, les concentrations de NO et NO<sub>2</sub> sont fortes aux environs de 6H, diminuent dans l'après midi puis augmentent pendant la nuit. La stabilité thermique matinale bloquant les espèces en basse atmosphère, crée de fortes concentrations de polluants dans la matinée. Puis le réchauffement du sol engendre de la turbulence permettant de disperser les polluants, ce qui fait baisser les concentrations. Ces dernières remontent ensuite en soirée pour les mêmes raisons : les structures convectives disparaissent, la couche limite atmosphérique diminue et bloque à nouveau les espèces. (cf. Figure 2)

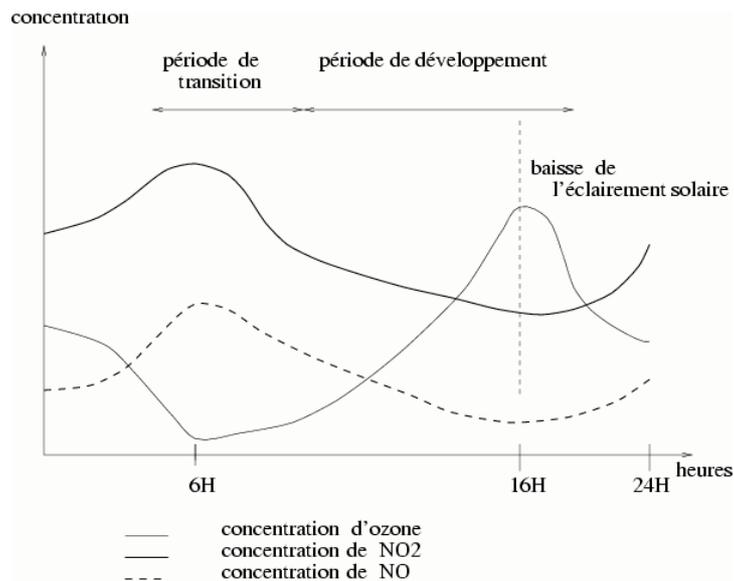


Figure 2 : Evolution des concentrations au sein de la journée

Le fait que l'ozone soit consommé par le monoxyde d'azote (cf. Equation 1) explique sa faible concentration au sein des agglomérations, là où les émissions de NO sont fortes. Par contre, en aval de celle-ci, sous son panache d'émission, le monoxyde d'azote n'est plus émis en grande quantité. L'ozone n'est donc plus consommé par celui-ci, mais il reste créé par les autres espèces. Il en résulte une forte concentration d'ozone (donc une pollution photochimique) dans ces zones (cf. Figure 3).

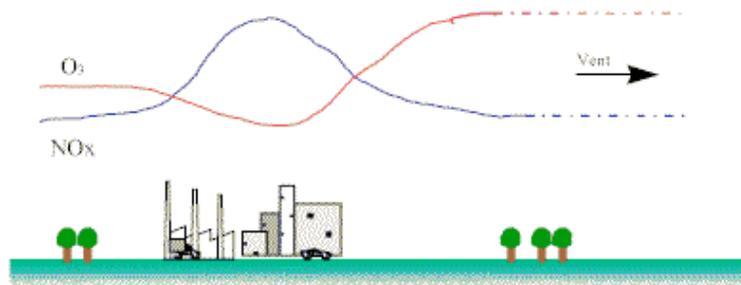


Figure 3 : Evolution de la concentration d'ozone et des oxydes d'azote sous l'influence des villes [113].  $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$

## II.2. Le phénomène d'inversion de température

Habituellement, la température de l'air diminue avec l'altitude. L'air pollué près du sol est plus chaud et moins dense que les couches d'air supérieur. Il monte alors sous l'action de la poussée d'Archimède. Les polluants se dispersent ainsi verticalement. Cependant, il peut se produire un phénomène appelé inversion de température qui consiste à piéger une masse d'air froid sous une masse d'air plus chaud. Il se crée dans deux situations (Figure 4). Le cas stable, pour lequel il y a une inversion de température (cf. figure 7-a) [114] est un phénomène contribuant à une augmentation de la pollution au niveau du sol. Il se produit plutôt l'hiver, par de belles journées peu ventées qui suivent une nuit claire et froide. Le sol s'est refroidi de façon importante pendant la nuit, la masse d'air qui se trouve près du sol (plus froide et plus lourde) ne peut alors s'élever et se disperser dans l'atmosphère. La température, à quelques

centaines de mètres d'altitude, est alors supérieure à celle mesurée au niveau du sol, les polluants se trouvent bloqués sous un « couvercle » d'air chaud, appelé couche d'inversion. Le phénomène d'inversion peut durer de quelques heures à plusieurs jours. Pour la deuxième situation appelée cas instable (cf. Figure 4-b), la température de l'air diminue avec l'altitude jusqu'à une certaine hauteur, puis augmente avec l'altitude dans les couches supérieures. Nous rappelons qu'en altitude il existe en permanence une couche d'inversion qui se situe donc au-dessus de la couche instable quand elle existe.



Figure 4 : Cas d'inversion de température (a) stable (b) instable

La Figure 5 présente les conséquences sur les panaches de cheminées pour les deux types d'inversion précédents. Dans un cas d'inversion voici ce qui se passe sur les panaches de cheminée. Les polluants sont piégés à basse altitude. Dans le premier cas un couvercle de pollution se forme et bloque les polluants émis à plus basse altitude. Dans le deuxième cas, la cheminée se trouve sous la couche d'inversion de température, alors la fumée qui s'en échappe est freinée par la couche d'air chaud et stable en altitude, et se rabat vers le sol. Dans une telle situation, l'air de la couche inférieure a tôt fait de se charger de polluants.

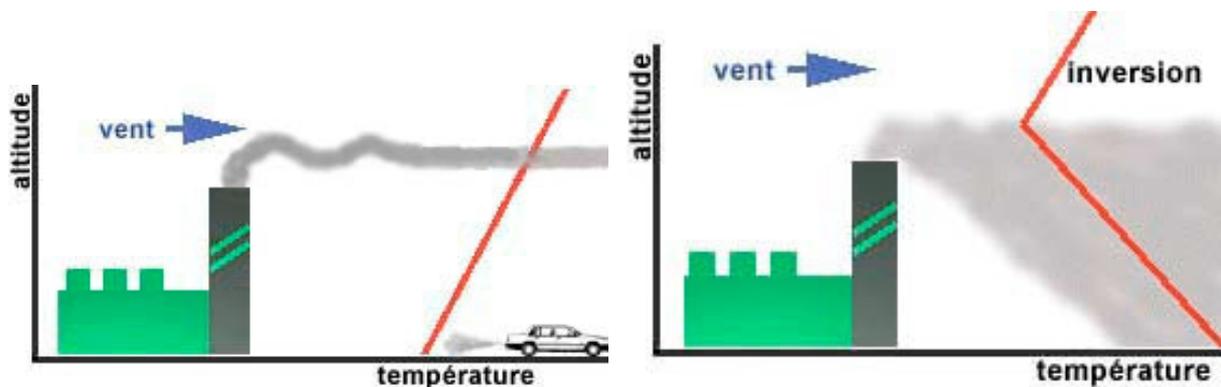


Figure 5 : Conséquence d'une inversion de température

L'inversion de température est un phénomène naturel qui habituellement n'engendre pas de conséquences néfastes. Cependant, si une inversion se produit dans une grande ville polluée, elle provoque une augmentation rapide de la concentration des polluants au niveau du sol et occasionne des pointes de pollution sur de larges zones géographiques, appelées épisode de pollution généralisée. C'est précisément ce qui s'est passé à Londres en 1952.

Il est à noter que les états thermiques de la CLA sont plus traditionnellement décrits par rapport à la température potentielle. Cette dernière se définit comme suit :

$$\theta = T(z) \left( \frac{P(z)}{P_0} \right)^{R/c_p}$$

où  $T(z)$  défini la température absolue,  $P(z)$  la pression atmosphérique à une altitude donnée.  $P_0$  représente la pression atmosphérique au niveau du sol.  $R$  représente la constante des gaz parfaits et  $C_p$  la capacité calorifique massique de l'air.

En atmosphère sèche :  $\frac{R}{C_p} = \frac{2}{7}$ , et en atmosphère humide :  $\frac{R}{C_p} = \frac{2}{7}(1 - 0.24\alpha)$ , où  $\alpha$

représente le rapport de mélange entre la vapeur d'eau et d'air.

La température potentielle correspond à la température qu'aurait une masse d'air s'élevant adiabatiquement dans la CLA. Elle permet de ne pas tenir compte de la variation de température occasionnée par le changement de pression lorsqu'une masse d'air s'élève dans l'atmosphère de manière adiabatique.

Le gradient de température potentielle donne l'écart à l'adiabaticité du gradient vertical de température absolue. Ceci permet alors de déterminer l'état thermique dans lequel se trouve la couche limite atmosphérique.

- si  $\frac{\partial \theta}{\partial z} > 0$ , la CLA est dans un état thermiquement stable conduisant à une turbulence relativement peu développée. En effet, les forces de flottabilité vont s'opposer à toute élévation des masses d'air, les plus chaudes se trouvant à une altitude plus élevée que les plus froides. De ce fait, les effets thermiques vont contrer le développement des fluctuations turbulentes verticales engendrées par les contraintes de cisaillement du vent.

- si  $\frac{\partial \theta}{\partial z} < 0$ , la CLA est instable, car les forces de flottabilité vont favoriser le transport vertical en provoquant l'ascension des masses d'air chaudes. Elles génèrent ainsi une turbulence d'origine convective.

- si  $\frac{\partial \theta}{\partial z} = 0$ , la CLA est thermiquement neutre, le profil de température est alors adiabatique. La turbulence atmosphérique est purement mécanique, les effets convectifs étant nuls.

### III. Les échelles spatiales

Les échelles de temps et d'espace qui caractérisent le phénomène de dispersion des polluants sont multiples. Le temps de vie d'un polluant dépend essentiellement de la rapidité de la chimie. Or, les vitesses de réaction sont très variables d'une réaction à une autre. Nous parlerons plus en détail de la chimie dans le Chapitre 2III, et consacrons cette partie aux échelles spatiales qui peuvent être regroupées en trois catégories : les échelles locales, régionales ou globales [115].

#### III.1. La pollution à l'échelle locale : la pollution de proximité

Cette pollution est celle qui existe à proximité des sources (industries, chauffage, trafic). C'est par exemple la pollution urbaine. Elle affecte la santé des populations par son action directe et à court terme, mais exerce également une toxicité à plus long terme pour certaines pathologies. Outre les problèmes de santé, la pollution de proximité peut procurer une gêne olfactive importante et participer à la dégradation du patrimoine bâti par corrosion et salissure. C'est cette pollution locale qui, la première, a fait l'objet d'un suivi aux abords des grands sites industriels.

### III.2. La pollution à l'échelle régionale

Elle caractérise des pollutions que l'on observe dans des zones situées à quelques dizaines, voire à plusieurs centaines de kilomètres des sources de pollution. Trois phénomènes sont regroupés sous ce terme, la pollution photochimique (abordée précédemment), les rejets accidentels (par exemple : Tchernobyl) et les pluies acides. Les oxydes d'azote et le soufre par combinaison avec la pluie créent des acides nitrique et sulfurique qui attaquent la végétation.

### III.3. La pollution planétaire

Il s'agit de la diminution de la couche d'ozone stratosphérique et de l'effet de serre. Les rejets dus aux activités humaines tendent à diminuer l'épaisseur la couche d'ozone stratosphérique, à l'inverse de l'ozone de basse altitude (Figure 6). En effet, la couche d'ozone filtre une grande part du rayonnement solaire ultraviolet, ce dernier peut engendrer une augmentation du risque de développer des pathologies telles que des cancers de la peau.

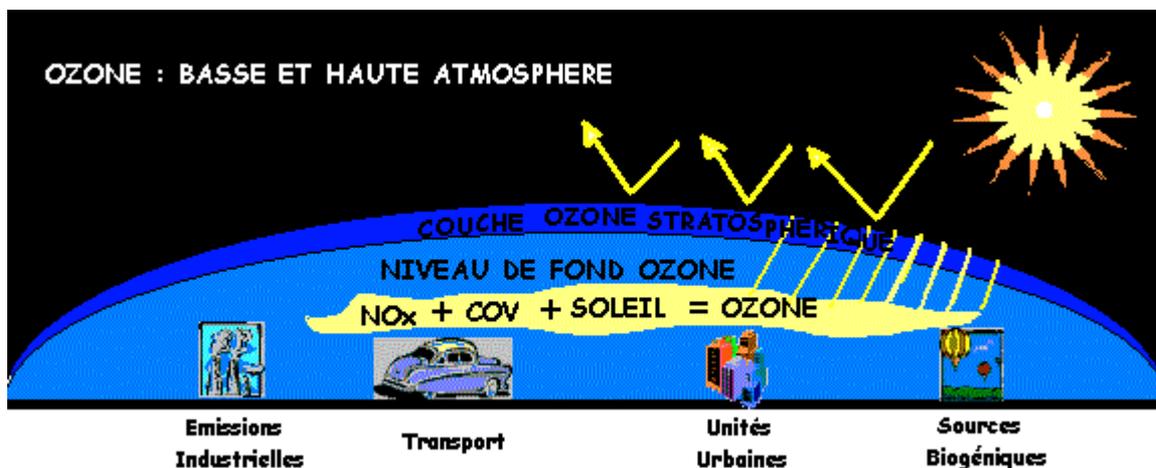


Figure 6 : Ozone stratosphérique et l'ozone à basse altitude

Tout comme l'ozone, l'effet de serre est indispensable à l'équilibre biologique terrestre. Il consiste en un réchauffement de l'atmosphère par des molécules qui ont la propriété de piéger les radiations à grande longueur d'onde émises par la surface du globe. Sans ce phénomène, la température de l'air serait inférieure de 30°C à sa valeur moyenne actuelle qui est de 15°C. Or, aujourd'hui, l'effet de serre augmente à cause des émissions anthropiques de certains gaz dits « à effet de serre », comme N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, ou CO, ce qui conduit à un déséquilibre climatique.

Orlanski (1975 [72]) propose une classification plus fine des échelles, elle est récapitulée dans le Tableau 1.

Macro échelle $\alpha$	Sup. 10 000km
Macro échelle $\beta$	2 000 km <L< 10 000 km
Méso échelle $\alpha$	200 km <L< 2 000 km
Méso échelle $\beta$	20 km <L< 200 km
Méso échelle $\gamma$	2 km <L< 20 km
Micro échelle $\alpha$	0.2 km <L< 2 km
Micro échelle $\beta$	0.02 km <L< 0.2km
Micro échelle $\gamma$	2 m <L< 20 m
Micro échelle $\delta$	2 mm <L< 2 m

Tableau 1 : Echelles d'étude de la pollution

### III.4. Les modèles associés à ces échelles spatiales

Ces différences entre les échelles spatiales impliquent un traitement différent pour la modélisation, et donc des modèles de plusieurs types. Les modèles globaux comme EMEP (Jonson 2001[54], Simpson 1995 [84]) résolvent les grandes échelles, les modèles de type régionaux comme MesoNH ([119]) ou CHIMERE<sup>1</sup> (Schmidt H. et al. 2001 [79], Vautard et al. 2001 [95]) résolvent des domaines intermédiaires et enfin des modèles adaptés aux calculs de la pollution de proximité. Le programme utilisé et développé dans le cadre de ce travail de thèse (TRANSCHIM) fait plutôt partie de cette dernière catégorie.

Les études que nous mènerons se situent dans les échelles de type Méso d'Orlanski.

## IV. Effets sur la santé et seuils d'alerte

La pollution à toutes ses échelles a un impact sur la santé et l'environnement, c'est pourquoi des directives nationales et européennes fixent des seuils d'alerte. L'indice national ATMO, par exemple, prend en compte quatre polluants, dont trois primaires : le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>), le dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) et les particules en suspension, et un secondaire : l'ozone.

En présence d'humidité, *le dioxyde de soufre* forme de l'acide sulfurique (provenant essentiellement de combustion) qui contribue au phénomène des pluies acides et à la dégradation de la pierre et des matériaux de certaines constructions. C'est un gaz irritant. Le mélange acido-particulaire peut, selon les concentrations des différents polluants, déclencher des effets bronchospastiques chez l'asthmatique, augmenter les symptômes respiratoires aigus chez l'adulte (toux, gêne respiratoire), altérer la fonction respiratoire chez l'enfant.

*Le dioxyde d'azote* intervient essentiellement dans le processus de formation d'ozone dans la basse atmosphère. Il pénètre dans les plus fines ramifications des voies respiratoires. Il peut, pour des concentrations de 200 µg/m<sup>3</sup>, entraîner une gêne respiratoire et une hyper-réactivité bronchique chez l'asthmatique et, chez les enfants, augmenter la sensibilité des bronches aux infections microbiennes.

*Les particules* les plus fines peuvent transporter des composés toxiques dans les voies respiratoires inférieures (sulfates, métaux lourds, hydrocarbures, ...). A des concentrations relativement basses, elles peuvent, surtout chez l'enfant, irriter les voies respiratoires ou en altérer la fonction. Certaines particules ont des propriétés mutagènes et cancérogènes.

<sup>1</sup> Il en existe également une version locale

L'ozone résulte, comme nous l'avons vu précédemment, de la transformation photochimique de certains polluants dans l'atmosphère (NO<sub>x</sub> et COV) en présence de rayonnement ultra-violet solaire. C'est l'un des principaux polluants de la pollution dite « photo-oxydante ». Ce gaz contribue également indirectement à l'effet de serre. L'ozone est un gaz agressif qui pénètre facilement jusqu'aux voies respiratoires les plus fines. Il provoque, dès une exposition prolongée à des concentrations de 150 à 200 µg/m<sup>3</sup>, de la toux et une altération pulmonaire, surtout chez les enfants et les asthmatiques. Les effets sont majorés par l'exercice physique et sont variables selon les individus. En modifiant le processus de photosynthèse des plantes, l'ozone engendre une baisse des rendements agricoles (Heck et al. 1982, [44]) et, à plus forte concentration, la croissance des végétaux est limitée, des nécroses brunes et blanchâtres apparaissent sur les feuilles des plantes (Coe et al. 1995, [26]).

La Loi n° 96-1236 du 30 décembre 1996 sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie (LAURE) définit les seuils d'alerte. Ces seuils correspondent à des niveaux d'urgence, c'est à dire, à des concentrations de substances polluantes dans l'atmosphère au-delà desquelles une exposition de courte durée présente un risque pour la santé humaine ou un risque de dégradation de l'environnement. C'est pourquoi passé ses seuils, des mesures d'urgence doivent être prises.

Le déclenchement de la procédure d'urgence comprend deux niveaux réglementaires :

- Un niveau « d'information et de recommandation » qui regroupe des actions d'information de la population et de diffusion de recommandations sanitaires destinées aux catégories de la population particulièrement sensibles, et de recommandations relatives à l'utilisation des sources mobiles de polluants, concourant à l'élévation de la concentration de la substance polluante considérée.

- Un niveau « d'alerte » qui regroupe, outre les actions prévues au niveau d'information, des mesures de restriction ou de suspension des activités concourant aux pointes de pollution de la substance considérée, y compris, le cas échéant, de restriction de la circulation des véhicules, laquelle implique la gratuité des transports collectifs.

Ces niveaux interviennent pour les concentrations suivantes (cf. Tableau 2) :

	niveau d'information et de recommandation (µg/m <sup>3</sup> en moyenne horaire)	niveau d'alerte (µg/m <sup>3</sup> en moyenne horaire)
Dioxyde d'azote (NO <sub>2</sub> )	200	400
Dioxyde de soufre (SO <sub>2</sub> )	300	600
Ozone (O <sub>3</sub> )	180	360

Tableau 2 : Seuils d'alerte de qualité de l'air

De nombreuses unités sont utilisées pour les concentrations en pollution atmosphérique, pour faciliter la lecture du manuscrit le tableau suivant présente une correspondance de celles-ci pour l'ozone.

	Seuil d'information en µg.m <sup>-3</sup>	Seuil d'information en molécules.cm <sup>-3</sup>	Seuil d'information en ppb
ozone	180	2.25.10 <sup>12</sup>	91

Tableau 3 : Correspondance entre les différentes unités

La non-linéarité de la chimie force à diminuer fortement les émissions pour atteindre les normes. Sur Rouen, du fait d'un été peu ensoleillé, l'ozone de 2002 a été particulièrement absent [116]. C'est la première fois que si peu de dépassements du seuil de recommandations sont enregistrés. Une seule procédure d'information et de recommandations aux personnes sensibles a été déclenchée, le 29 juillet 2002, et ne concernait que la région rouennaise. A titre de comparaison, la Figure 7 présente le nombre de dépassements du seuil de recommandations ( $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) sur Rouen depuis 1995.

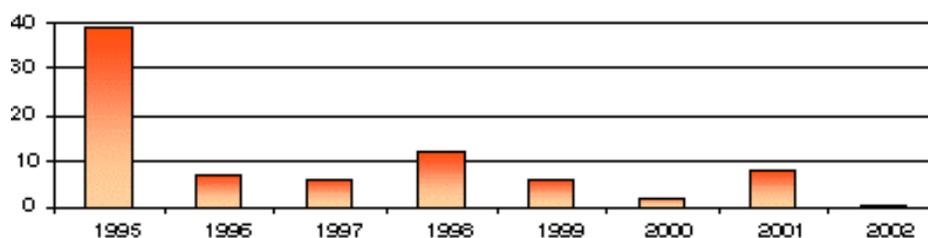


Figure 7 : Nombre de dépassements du seuil d'information en ozone sur Rouen

Le nombre de journées polluées fluctue selon les années en fonction des conditions météorologiques de l'été. L'année 2003 ne figurent pas sur ce graphique, mais l'été ayant été particulièrement ensoleillé et chaud, les pics de pollution à l'ozone ont été nombreux sur Rouen et sur toute la France entraînant de nombreux dépassement des seuils.

Les mesures journalières permettent de répondre au besoin d'information et de déclenchement des procédures d'urgence. Mais, seule la modélisation numérique permet d'estimer que telle mesure de réduction d'émission entraînera tel taux de diminution de concentration. Or, il existe différentes façons de modéliser les phénomènes de pollution atmosphérique, le paragraphe suivant résume ces différentes approches.

## V. Les différentes approches pour modéliser la pollution atmosphérique

Modéliser la pollution atmosphérique se fait de différentes manières. Toutes reposent sur une formulation mathématique des phénomènes mis en jeu, une simplification et une résolution numérique. Les programmes nécessitent des données d'entrées, la manière de traiter ces données permet de faire la distinction entre deux types de programmes : les programmes *pronostiques* (tel que TRANSCHIM) qui résolvent les équations et décrivent les processus physiques et chimiques mis en jeu, et les programmes *diagnostiques* qui représentent une description statistique des données observées (Cupelin et al. 1995 [28], Brönnimann et al. 2002 [18]). Dans ce manuscrit nous nous intéresserons uniquement aux programmes pronostiques. On peut distinguer deux méthodes différentes pour résoudre le transport des polluants au sein de l'atmosphère : l'approche *Lagrangienne* (« trajectory model ») ou *Eulérienne* (« grid model »).

### V.1. Les approches Eulérienne et Lagrangienne

#### V.1.1. L'approche Eulérienne

Le point de vue Eulérien consiste à étudier les équations dans un référentiel fixe par rapport à la terre. Cette approche nécessite un maillage, une grille dans laquelle nous suivrons l'évolution des polluants. Cette grille a l'avantage de permettre de calculer, sur tout le domaine désiré, les différentes grandeurs physiques nécessaires à l'étude de la pollution

atmosphérique. Mais, elle limite par ailleurs la précision de calcul. En effet, les modèles de grille ne sont pas capables de résoudre la variation des paramètres à une échelle inférieure à la taille des mailles. Les phénomènes de petites tailles ne sont donc pas pris en compte dans la résolution des équations, ils sont paramétrés de façon statistique. De plus, les émissions sont uniformes et moyennées dans le volume d'une cellule, ce qui ne permet pas de prendre en compte la taille réelle des sources polluantes. Réduire la taille de la grille sur tout le domaine augmenterait considérablement le temps de calcul, et une précision importante n'est pas nécessaire partout. C'est pourquoi une des méthodes employées est le raffinement local pour affiner le calcul aux endroits caractérisés par les plus petites échelles (cf. Chapitre 2II.2.2). La plupart des codes de calcul utilisés dans le domaine de la pollution atmosphérique sont de type Eulérien.

### V.1.2. L'approche Lagrangienne

L'approche Lagrangienne consiste à fixer un repère sur une particule virtuelle représentative du déplacement général des polluants, et à suivre son évolution. Une boîte Lagrangienne peut comporter un ou plusieurs niveaux de hauteur (permettant la prise en compte de la diffusion des polluants), elle est ensuite transportée par les vents, passant au-dessus des différentes sources polluantes ou alors les émissions sont injectées dans la boîte. Seule la chimie est résolue de façon précise dans ce cas, c'est pourquoi cette approche comporte des modules chimiques très importants. Elle nécessite une météorologie assez simple et constante sur toute la boîte. Elle est plus souvent utilisée pour la résolution de modèles de panaches (Janssen 1986 [52], Janssen et al.1990-1991 [50] et [51], Bange et al. 1991 [14], Philippe et al. 2000 [75]) qui font l'objet d'implantation dans des codes Eulériens pour augmenter localement la précision des calculs.

### V.1.3. Le couplage : modèles sous mailles

Le couplage des deux méthodes précédentes permet de gagner en précision sans avoir à raffiner le domaine. M. Lippardht (1997 [7]) aborde cette notion dans sa thèse. Cela consiste à résoudre de façon Eulérienne, avec un maillage à grandes mailles le domaine souhaité, et d'appliquer à chaque source d'émission un modèle de panache Lagrangien qui communique ses données aux mailles Eulériennes dans lesquelles il se situe. La maille Eulérienne fournit, quant à elle, les taux de concentration ambiants au modèle Lagrangien. Ce couplage permet une discrétisation spatiale uniquement aux endroits nécessaires (au sein du panache) et une modélisation du panache dès son émission, ce qui permet dans le cas de cheminée de prendre en compte sa hauteur, son diamètre, la vitesse d'éjection de façon précise.

## V.2. Les modèles épisodiques

La modélisation numérique a obligatoirement ses limites. Ces limitations sont diverses et multiples (précision des schémas, prise en compte de tous les phénomènes ...). Nous nous focaliserons dans ce mémoire uniquement sur les limitations dues aux machines utilisées pour faire tourner ces codes de calcul, c'est à dire à une limitation de temps de calcul. En effet, pour la majorité des modèles Eulériens, les analyses d'impact demandent un temps de calcul considérable. Ils servent donc le plus souvent à des études sur des pics de pollution ou des épisodes de courte durée, pour étudier les effets des mesures de réduction d'émission sur les pics de pollution. Or, la pollution affecte notre organisme à cause des pics de concentration, mais aussi par une exposition à long terme. Pour évaluer l'impact de cette exposition

quotidienne aux polluants sur de longues périodes, il est nécessaire de procéder à des simulations longues (de plusieurs mois, voir plusieurs années). Le temps de calcul que cela nécessite pousse vers la parallélisation des codes de calcul (cf. Chapitre 3) ou vers la simulation de scénarii de quelques jours représentatifs de la totalité de la période d'étude. Cette approche fait appel à la fois à des méthodes statistiques et à une résolution Eulérienne classique des équations. Nous aborderons plus en détail cette méthode dans le Chapitre 4.

Ce mémoire est structuré en quatre chapitres. Suite à cette introduction, le chapitre deux aborde la description du code de calcul utilisé : quels schémas il comporte et pourquoi nous avons fait ces choix. Le troisième chapitre présente le travail de parallélisation qui a été effectué afin d'accélérer les calculs. Une étude des performances acquises grâce à cette parallélisation est également présentée. Nous verrons que l'étude des polluants inertes ne justifie pas l'utilisation d'algorithmes parallèles, alors que les calculs des polluants chimiques utilisent eux toutes leurs capacités. Une étude paramétrique est menée en fin de chapitre pour pouvoir appréhender les paramètres météorologiques qui sont importants pour la pollution. Avant de conclure, le quatrième et dernier chapitre présente l'application du modèle développé à des expositions à l'ozone sur de longues périodes. Pour cela, une méthode de scénarii épisodiques a été développée. Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet européen CITY DELTA. Cette dernière partie montre le potentiel de la méthode des scénarii dans l'analyse des expositions à long terme à la pollution atmosphérique.



# Chapitre 2 :

## Présentation du code de calcul

« Le livre de la nature est écrit dans un langage mathématique »  
Galilée

Ce chapitre présente les différentes techniques numériques implantées dans le programme utilisé et développé au laboratoire : programme nommé TRANSCHIM. Il existe deux qualités caractérisant un code de calcul, sa *précision*, essentielle pour obtenir des résultats valables et sa *rapidité* de restitution des résultats. Malheureusement, plus on désire être précis, plus il faut accepter un temps de calcul important. Et inversement, plus on désire être rapide, plus il faut accepter de réduire la précision des résultats. Ce compromis est omniprésent dans le choix des techniques de résolution mises en œuvre.

### I. Généralité sur la résolution de l'équation de transport d'une espèce

#### I.1. Equation

TRANSCHIM repose sur la résolution en trois dimensions de l'équation Eulérienne de transport des espèces. Cette équation se présente pour une espèce donnée  $i$  sous la forme :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \text{div}(V(\vec{x}, t)C_i) = \text{div}(D(\vec{x}, t)\nabla C_i) + R_i + S_i$$

Equation 2

où  $\vec{x}$  et  $t$  sont respectivement la variable d'espace et de temps.  $C_i$  est le scalaire de concentration pour l'espèce  $i$ .  $V(\vec{x}, t)$  représente le vecteur de vitesse du vent suivant l'horizontale, la composante verticale du vent n'étant pas prise en compte dans la version utilisée de TRANSCHIM,  $V(\vec{x}, t) = V_x \vec{e}_x + V_y \vec{e}_y$ . La diffusivité turbulente de l'atmosphère  $D(\vec{x}, t)$  est calculée, soit par le modèle de paramétrisation développé par Y. Fraigneau (1996 [3]), soit par la paramétrisation de Louis (1979 [62], 1982 [63]).  $R_i$  représente le terme de production et disparition chimique de l'espèce  $i$ , pouvant s'écrire sous la forme :

$$R_i = P_i - L_i \cdot C$$

Equation 3

où  $P_i$  représente le vecteur de production et  $L_i \cdot C$  le terme de disparition ( $L_i$  est une matrice diagonale). La résolution de ce terme est détaillée dans la partie III.1

Le dernier terme de l'équation,  $S_i$  représente les émissions des sources polluantes ( $E_i$ ) et la déposition des espèces :

$$S_i = E_i(x, t) - vdep_i C_i$$

Equation 4

avec  $vdep$  la vitesse de déposition des espèces.

Pour résoudre de façon satisfaisante le problème de transport des polluants chimiques dans l'atmosphère, beaucoup de phénomènes sont à prendre en compte : le déplacement dû au vent (transport : deuxième terme de l'Equation 2), les émissions (cf. Equation 4), les dépôts d'espèces (cf. Equation 4), la diffusion (premier terme de droite de l'Equation 2), la chimie intervenant entre les espèces émises et celles présentes dans l'atmosphère (cf. Equation 3), le relief, la météo, le développement de la couche limite atmosphérique... Différents types de résolution sont possibles (paramétrée, exacte ...) pour tous ces phénomènes (Heinz et al. (1999) [45]). TRANSCHIM résout de façon numérique le transport et la chimie, et de façon paramétrique le développement de la couche limite atmosphérique. La météorologie et les émissions sont des données d'entrées à interpoler en chaque point du domaine. Le relief n'est pas pris en compte, nous ne simulons donc que des domaines plats.

## I.2. Résolution du transport

Pour résoudre l'Equation 2, il faut choisir une technique de discrétisation. Il y en a trois types possibles (Kessy 1997 [5]):

- Méthode des différences finies
- Méthodes des volumes finis
- Méthode des éléments finis

Ce choix n'est pas anodin, car les techniques de discrétisation sont couplées aux types de maillages utilisés. Un maillage structuré (Figure 8 a), où tous les points sont repérés par des indices  $(i,j,k)$  et possèdent le même nombre de voisins, est généralement utilisé avec des méthodes de différences finies ou de volumes finis. Alors qu'un maillage non structuré (Figure 8 b), où les points sont numérotés et peuvent ne pas avoir le même nombre de voisins, sert plus pour la méthode des éléments finis.

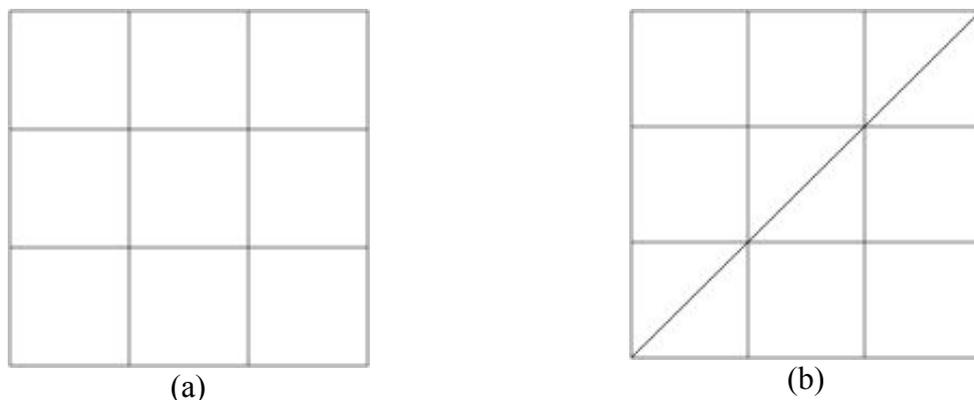


Figure 8 : Structures des maillages

TRANSCHIM utilise une méthode de différences finies.

### Méthode des différences finies

L'idée de cette méthode est d'obtenir des valeurs approchées de la solution continue en un certain nombre de points. La technique de discrétisation consiste à établir des relations permettant d'évaluer approximativement les dérivées de la solution aux nœuds du maillage. Ensuite l'équation différentielle, où les dérivées ont été remplacées par leur expression approchée, doit être satisfaite à chaque nœud du domaine. Par exemple, sur une grille à deux

dimensions où chaque nœud est repéré par les indices  $(i,j)$  en  $(x,y)$ , le développement de la solution  $u(x,y)$  en série de Taylor autour du point  $(x_0, y_0)$  est donné par :

$$u(x_0 + \Delta x, y_0) = u_{i+1,j} = u_{i,j} + \Delta x \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_{i,j} + \frac{\Delta x^2}{2!} \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right)_{i,j} + \dots$$

Equation 5

Dans ce cas, le développement a été limité au second ordre, mais on peut le poursuivre jusqu'à un ordre quelconque. On obtient ainsi l'expression de la dérivée première :

$$\left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_{i,j} = \frac{u_{i+1,j} - u_{i,j}}{\Delta x} + O(\Delta x)$$

Equation 6

La notation  $O(\Delta x)$  signifie que l'erreur de troncature  $\varepsilon$  est telle que pour  $\Delta x \rightarrow 0$ ,  $\varepsilon \leq K |\Delta x|$ , où  $K$  est une constante positive. Dans l'étude des différences finies, l'erreur de troncature est toujours de la forme  $O(\Delta x^q)$ ,  $q$  est appelé l'ordre de précision de la formule.

La formule établie pour la dérivée première n'est pas unique. En développant en série de Taylor pour le point  $(x_0 - \Delta x, y_0)$  (le nœud  $(i-1,j)$ ) on obtient une formule pour la dérivée première de différence arrière :

$$\left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_{i,j} = \frac{u_{i,j} - u_{i-1,j}}{\Delta x} + \frac{\Delta x}{2} \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right)_{i,j} + \dots = \frac{u_{i,j} - u_{i-1,j}}{\Delta x} + O(\Delta x)$$

Equation 7

En combinant les formules de différence arrière et avant (en  $(i+1,j)$ ), on obtient une formule de différence centrée :

$$\left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_{i,j} = \frac{u_{i+1,j} - u_{i-1,j}}{2\Delta x} + O(\Delta x^2)$$

Equation 8

L'ordre de précision n'est pas limité. Il suffit de recombinaison les valeurs de  $u$  pour un nombre de points plus important. Par exemple, à l'ordre 4 :

$$\left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_{i,j} = \frac{-u_{i+2,j} + 8u_{i+1,j} - 8u_{i-1,j} + u_{i-2,j}}{12\Delta x} + O(\Delta x^4)$$

Equation 9

Cependant, l'augmentation de la précision du schéma entraîne une augmentation du nombre de points à considérer, et par conséquent l'augmentation du nombre d'opérations à résoudre, et donc l'augmentation du temps de calcul. Il en ressort que plus l'ordre de précision sera élevé plus la restitution des résultats sera lente.

Reste à noter que les schémas d'ordre pair ont tendance à favoriser les oscillations et les schémas d'ordre impair ont tendance à introduire de la dissipation. Dans le domaine de la pollution atmosphérique, les émissions créent des discontinuités qui ont tendance à faire osciller les solutions et mener à la non-convergence (cf. II.2.1).

### Méthode de volumes finis

La technique des volumes finis consiste à discrétiser la forme intégrale des équations de conservation plutôt que leurs formes différentielles.

Les lois de conservation intégrées sur un volume élémentaire (une maille)  $V$  de frontière  $S$  peuvent se mettre sous la forme suivante :

$$\iiint_V \left( \frac{\partial U}{\partial t} + \frac{\partial F}{\partial x} + \frac{\partial G}{\partial y} \right) dV = 0$$

Equation 10

où  $\vec{F} = F\vec{i}_x + G\vec{i}_y$  est le vecteur flux traversant la surface  $S$  et  $(\vec{i}_x, \vec{i}_y)$  est une base du repère  $(x,y)$ . En exprimant la vitesse moyenne de l'écoulement et les flux moyens à travers les surfaces, on peut alors intégrer cette équation.

La différence essentielle entre la méthode aux différences finies et la méthode aux volumes finis est que dans la première, on manipule des valeurs correspondant aux points de calcul, tandis que dans la deuxième, on manipule des valeurs moyennes prises sur un volume de contrôle entourant les points de calcul (Figure 9).

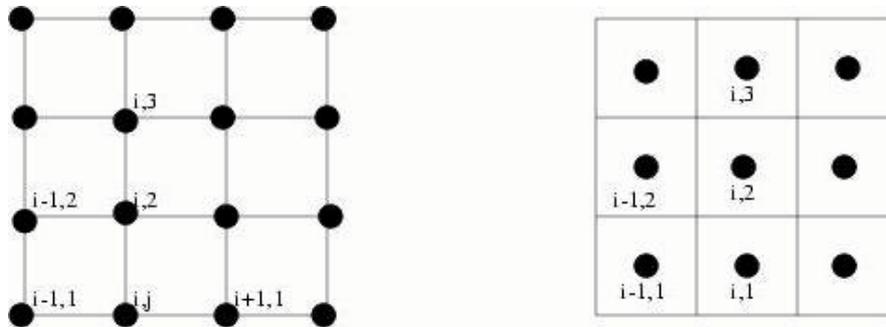


Figure 9 : Maillages en différences finies et en volumes finis

### Méthode des éléments finis

La méthode des éléments finis est une méthode générale d'approximation numérique qui consiste à subdiviser le domaine de calcul en sous-domaine de forme simple (triangle, tétraèdres) appelés éléments, puis de construire une approximation sur chacun de ces éléments. L'approximation globale est alors la somme de ces approximations élémentaires.

Nous justifierons nos choix pour la résolution du transport au sein du paragraphe II.

### I.3. Modélisation de la chimie photo-oxydante

Pour la résolution de la chimie atmosphérique, il faut aussi faire le choix d'un mécanisme chimique, c'est à dire du nombre d'espèces et de réactions chimiques prises en compte. Une parfaite modélisation de la chimie photo-oxydante nécessiterait des centaines de réactions et d'espèces chimiques. Bien que des mécanismes fortement détaillés aient été élaborés (Carter 1990 [24]), leur intégration dans un code de transport-dispersion demanderait un temps de calcul considérable. De plus, chaque réaction pouvant avoir un temps caractéristique d'évolution différent (de l'ordre de la milliseconde pour les radicaux comme OH, et de l'ordre de plusieurs années pour le méthane), le système des équations chimiques est dit raide (B. Sportisse 1999 [10]). Lors de sa résolution, les temps caractéristiques les plus petits imposent le pas de temps de résolution maximal. Par exemple, le radical O a une durée de vie de  $10^{-9}$  seconde, une simulation de 3 jours avec ce pas de temps pour une seule maille de calcul demanderait  $25,92 \cdot 10^{12}$  itérations. Si une itération demande une seconde de calcul cela représenterait  $8 \cdot 10^5$  années de calcul... Dans la plupart des modèles, la solution utilisée est de mettre l'espèce O à l'état quasi-stationnaire (A. Jaubertie 1999 [4]). La raideur des systèmes différentiels issus de la chimie atmosphérique impose donc le développement de méthodes destinées à éliminer les espèces concernées par des temps caractéristiques petits (par le groupement d'espèces ou la construction d'une variété lente et d'une description réduite du système différentiel).

Il est donc possible de réduire le temps de calcul en utilisant des schémas numériques performants (solveurs chimiques), et en réduisant le nombre d'espèces et de réactions prises en compte (mécanisme chimique), ce que nous aborderons au paragraphe III.

## II. Résolution des équations par TRANSCHIM

Dans cette partie nous aborderons uniquement l'intégration temporelle et la résolution du transport. La résolution de la chimie fait l'objet du paragraphe suivant.

### II.1. Intégration en temps

La résolution numérique de l'équation de transport d'une espèce (cf. Equation 2) se fait en plusieurs étapes, le transport d'une part (cf. paragraphe II.2) et la chimie de l'autre (cf. paragraphe III.2), grâce à la technique *des pas fractionnaires* (Yanenko 1971, [104]). L'intégration en temps est un prédicteur simple, donc d'ordre un. Elle fixe un pas de temps pour le transport ( $\Delta t_{transportMAX}$ ), en prenant le pas de temps minimum entre celui calculé avec le critère de CFL (Courant Friechichs Levy,  $CFL = \frac{U \cdot \Delta t}{\Delta x}$ ) et celui calculé avec le critère de diffusion ( $Diff = \frac{D_x \Delta t}{\Delta x^2}$ ), afin de garder la validité des résultats. Le pas de temps chimique ( $dt_{chimique}$ ) est fixé par l'utilisateur (pour le module chimique QSSA il ne peut excéder 30s Fraigneau 1996 [3]). Le pas de temps de transport pris pour le calcul ( $dt_{transport}$ ) est alors ajusté de façon à répondre à :

$$dt_{transport} = k \cdot dt_{chimique} \leq \Delta t_{transportMAX} \quad k \in N$$

La résolution à chaque itération temporelle (pour passer de la solution  $C^n$  au temps  $t^n$  à la solution  $C^{n+1}$  au temps  $t^{n+1}$ ) s'opère donc en deux étapes. Un premier sous-pas de temps est effectué en ne tenant compte que des termes du transport ( $t^n \rightarrow t^{n+\frac{1}{2}}$ , cf. Equation 11 (a)), ensuite un deuxième sous-pas de temps corrige la valeur obtenue avec le terme lié à l'influence de la chimie ( $t^{n+\frac{1}{2}} \rightarrow t^{n+1}$ , cf. Equation 11 (b)).

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = F_{Advection}(C_i) + F_{DiffusionTurbulente}(C_i) = F_{transport}(C_i) \quad (a)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = F_{chimie}(C_1, C_2, C_3, \dots, C_n) \quad (b)$$

Equation 11

Ce qui permet à chaque intégration une résolution suivant le schéma reporté sur la Figure 10.

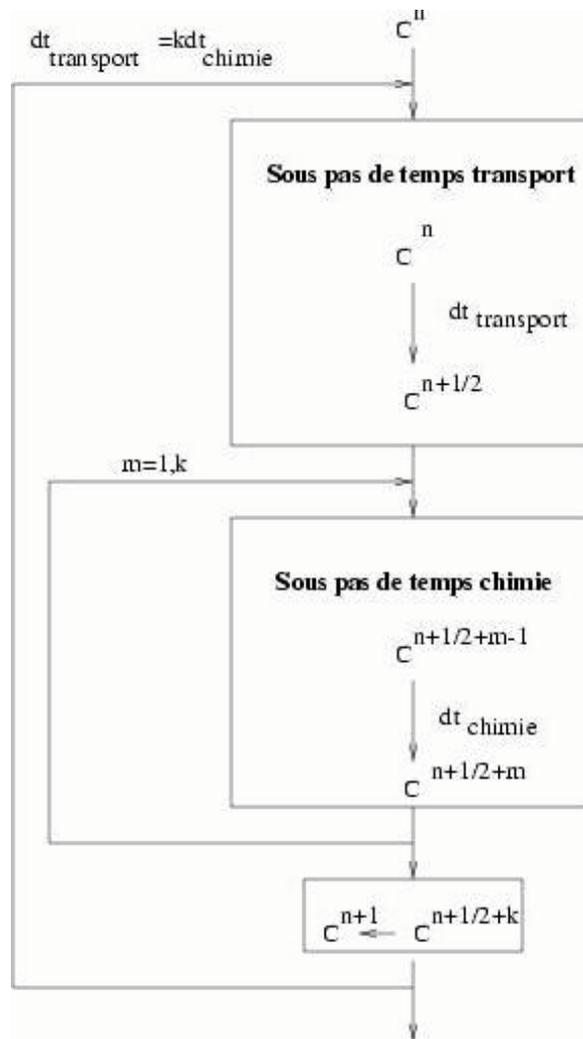


Figure 10 : Intégration en temps. Méthode des pas fractionnaires

## II.2. Résolution du transport par TRANSCHIM

### II.2.1. Le schéma en espace

La résolution de l'équation de transport d'une espèce se fait grâce à un schéma centré d'ordre deux en espace, avec une méthode de différences finies, sur un maillage régulier et structuré. Les concentrations et les coefficients de diffusion sont exprimés au milieu des mailles, alors que les composantes de la vitesse sont positionnées au centre des faces comme indiquées sur la Figure 11.

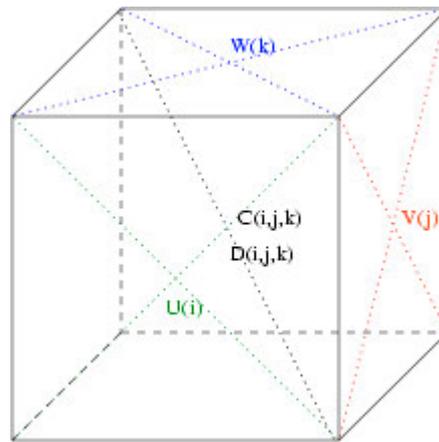


Figure 11 : Structure d'une maille de calcul

Une bonne précision est assurée du fait de l'ordre deux du schéma. Toutefois, les schémas du second ordre ont tendance à engendrer des oscillations numériques dans certaines configurations (marche, saut brutal...), il est donc intéressant de repasser au premier ordre uniquement au voisinage de ces discontinuités, c'est à dire d'augmenter localement la dissipation numérique (cf. Figure 12).

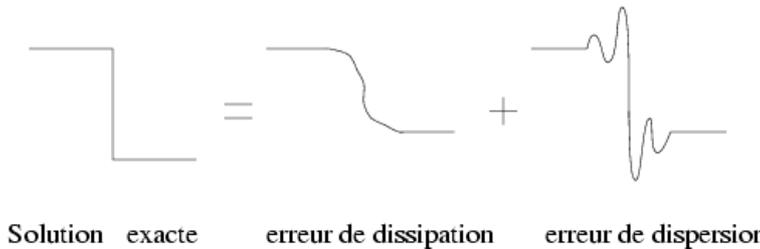


Figure 12 : Effets de la dissipation et de la dispersion numérique

Cette dispersion numérique souvent présente avec l'introduction de créneaux d'émission est lissée par des limiteurs de pentes de types Yee-Roe-Davis (Yee et al. 1989 [105]). Ce schéma est une variante du schéma TVD de Harten (Hadjadj et al. 2000 [108]), où le flux numérique d'une fonction  $f$  s'exprime de la façon suivante :

$$f_{j+1/2} = \frac{1}{2} [f_{i+1} + f_i + \Phi_{j+1/2}]$$

$$\text{avec } \Phi_{j+1/2} = -\Psi(a_{j+1/2})(\Delta_{j+1/2} - Q_{j+1/2})$$

où  $\psi$  est la fonction de Harten,  $Q$  une fonction limiteur, et  $a$  et  $\Delta$  valent :

$$a = \frac{\partial f}{\partial u}$$

$$\Delta_{j+1/2} = U_{j+1} - U_j$$

La fonction limiteur s'écrit sous la forme :

$$Q_{j+1/2} = \min \text{mod}(\Delta_{j+1/2}, \Delta_{j-1/2}) + \min \text{mod}(\Delta_{j+1/2}, \Delta_{j+3/2}) - \Delta_{j+1/2}$$

avec  $\Delta_{j-1/2} = U_j - U_{j-1}$ , et  $\Delta_{j+3/2} = U_{j+2} - U_{j+1}$

$$\min \text{mod}(a, b) = \begin{cases} si & ab > 0 \begin{cases} a & si & |b| < |a| \\ b & si & |a| < |b| \end{cases} \\ 0 & si & ab \leq 0 \end{cases}$$

et la fonction de Harten s'exprime comme suit :

$$\Psi(a) = \begin{cases} |a| & si & |a| > \epsilon \\ \frac{a^2 + \epsilon^2}{2\epsilon} & si & |a| \leq \epsilon \end{cases}$$

Le schéma de Yee-Roe-Davis est dit symétrique car, à la différence du schéma TVD de Harten, le terme  $\psi_{j+1/2}$  ne dépend pas du signe de  $a_{j+1/2}$ . Il a été fait le choix de ce limiteur car il est conseillé pour la résolution des équations de la mécanique des fluides (Hadjadj et al. 2000 [108], Leroux 1997 [6]).

### II.2.2. Raffinement

Pour augmenter la précision, sans trop surcharger les calculs (ce qui occasionnerait un temps de restitution trop grand), un raffinement local est envisageable grâce à une technique de décomposition de domaine. Cette partie a été développée par T. Rajaona (2000 [9]).

Il faut savoir qu'il existe plusieurs techniques de raffinement local. Certaines sont adaptatives (c'est à dire que le raffinement se place sur les zones où un critère de précision n'est pas rempli), d'autres appliquent un raffinement sur des zones fixes (dans notre cas autour des zones d'émission). Par exemple, la *zooming technique* est une méthode de raffinement locale fixe (Berkvens et al. 1991, [16]) et consiste en un mélange d'interpolation en certains points et de calcul en d'autres. Le *local rectangular refinement* est une méthode adaptative (Bennett et al. 1998, [15]), elle a été appliquée à des calculs de flammes et consiste à faire des raffinements progressifs (les sauts entre un raffinement d'ordre un et trois ne sont pas possibles). Les deux méthodes de raffinement les plus utilisées en pollution atmosphérique, sont : la *méthode d'emboîtement* [74] de domaines et la méthode dite de *décomposition* de domaine. La première méthode aussi appelée 'nesting technique' (to nest= encastrer) consiste à emboîter une grille plus fine sur une grille grossière de façon à améliorer localement la précision (cf. Figure 13).

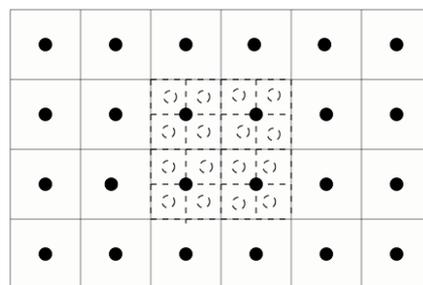


Figure 13 : Nesting technique

Dans cette technique, initialement développée pour des simulations de météorologie (Jones 1977 [53], Skamarock et al. 1989 [86]), les points du domaine grossier sont calculés deux

fois. Une première fois par la résolution sur les mailles grossières, puis une seconde fois sur la grille de raffinement. Deux modes de communication entre les deux grilles sont possibles. Le ‘one-way’ (cf. Figure 14) qui utilise les données de la grille grossière pour initialiser la grille raffinée (flèches droites bleues sur la figure). Cette méthode considère que les phénomènes de grandes échelles (calculés sur la grille grossière) influencent les phénomènes de petites échelles (mieux calculés sur la grille raffinée). Comme il n’y a pas de retour grille fine  $\rightarrow$  grille grossière, il est sous-entendu que les phénomènes de petites échelles n’influencent pas ceux des grandes échelles. C’est ce dernier point qui fait la différence avec le deuxième mode de communication appelé le ‘two-way’ (cf. Figure 14) qui, comme dans le premier cas, utilise les données grossières pour initialiser la grille raffinée (flèches droites bleues sur la figure), mais en plus, en fin de calcul, adapte des données grossières en fonction du calcul raffiné (flèches courbes rouges).

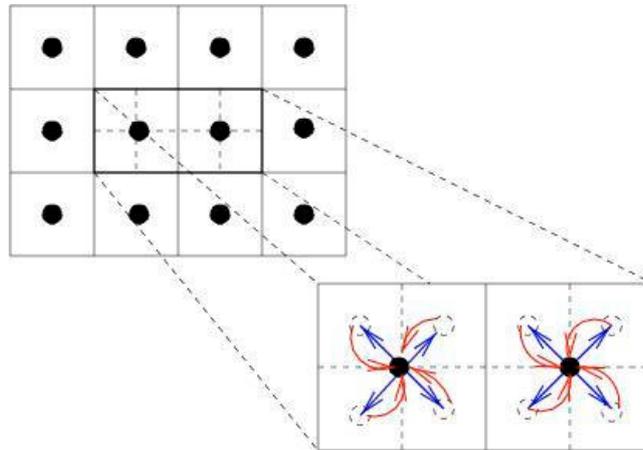


Figure 14 : One-way (en bleu) et two-way (en bleu + en rouge)

La deuxième technique également très répandue est celle de décomposition de domaine, c’est à dire que cette fois le domaine entier de calcul est séparé en plusieurs domaines distincts comportant des tailles de mailles différentes (exemple avec deux domaines sur la Figure 15), seules restent à gérer les communications aux frontières.

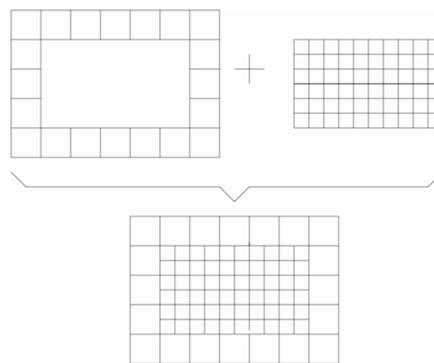


Figure 15 : Technique de décomposition de domaine

Le principal avantage de la décomposition de domaine par rapport à la technique d’emboîtement réside dans le fait que les points du domaine raffiné ne sont calculés qu’une seule fois, alors qu’en cas d’emboîtement de domaines ils sont calculés deux fois. La technique de décomposition de domaine entraîne donc moins de calcul. Nous utilisons dans TRANSCHEM une décomposition de domaine sans recouvrement et avec un algorithme de type Adaptiv Dirichlet Neumann (ADN) pour la gestion des frontières (Carlenzoli et Quarteroni 1995, [22][21]). Le principe de l’ADN est d’imposer une condition de Dirichlet

(concentrations fixées) aux interfaces des sous domaines où l'écoulement entre, et d'imposer une condition de Neumann (condition sur les gradients de concentration) aux interfaces des sous domaines d'où l'écoulement sort (cf. Figure 16). Les détails de cet algorithme et de la gestion des frontières figurent dans la thèse de T. Rajaona (2000), [9].

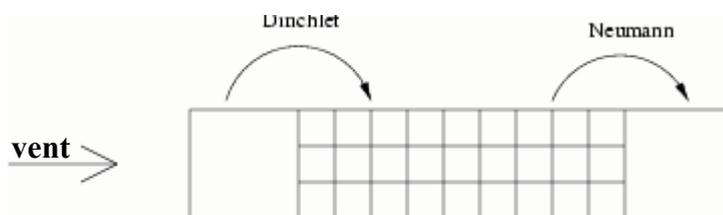


Figure 16 : Conditions aux frontières des deux domaines

### III. Modélisation de la chimie par TRANSCHIM

Comme nous l'avons évoqué précédemment, la chimie atmosphérique comporte de nombreuses espèces et réactions, ce qui implique un temps de calcul important.

#### III.1. Les solveurs

Dans la version originale de TRANSCHIM, le solveur QSSA était utilisé. Si les résultats obtenus étaient satisfaisants en terme de précision, le temps de restitution des résultats était trop important pour les applications que nous avons à réaliser. Nous avons donc analysé les potentialités d'autres schémas existants de façon à accélérer les temps de calcul. Les principaux résultats sont présentés dans cette section.

##### III.1.1. Equations de la chimie atmosphérique

La résolution du terme chimique des équations de transport obéit à un jeu d'équations différentielles ordinaires (ODEs) s'écrivant sous la forme :

$$\frac{dC}{dt} = P_i(C_i, t) - L_i(C_i, t) * C_i$$

Equation 12

où  $P_i$  est la matrice de production des espèces chimiques, et  $L_i$  est le vecteur de disparition des espèces. Pour résoudre correctement un tel système, il faut tenir compte des temps caractéristiques de chaque espèce chimique. Or, comme stipulé précédemment, ces temps sont très différents (par exemple les radicaux peroxydes ont besoin d'un temps d'intégration de l'ordre de la milliseconde, alors que l'ozone a besoin d'une dizaine de secondes). Il n'est pas possible avec les machines de calcul actuelles de considérer le plus petit temps de réaction. Il faut donc utiliser des « solveurs » chimiques adaptés, qui enlèvent des calculs les espèces ayant un pas de temps caractéristique trop petit, en les considérant par exemple à l'état quasi-stationnaire.

On trouve dans la littérature plusieurs schémas. Par exemple, le solveur QSSA (Quasi Steady State Approximation) qui a été longtemps utilisé en pollution atmosphérique, est à la fois simple d'implémentation et a une précision tout à fait acceptable. Son seul défaut est

d'entraîner des temps de calcul plus longs que des schémas comme Twostep. LSODE est un solveur basé sur la méthode de Gear, il a une précision extrême et sert souvent de référence pour valider des schémas chimiques plus simples, mais cette précision se paye au prix d'un temps de restitution important (Fraigneau 1996, [3]). Twostep ou des schémas de type implicite comme celui de Rosenbrock ont une précision du même ordre que QSSA (parfois meilleurs pour Rosenbrock) et des temps de calcul relativement courts. Rosenbrock, plus complexe mathématiquement, reste plus compliqué à implanter dans un programme, alors que Twostep est simple d'implémentation. Nous présenterons dans cette partie les schémas QSSA, Rosenbrock et Twostep afin de donner un aperçu des solveurs les plus utilisés dans les codes de transport Eulérien.

### III.1.2. QSSA

Comme cela a été indiqué précédemment, la version initiale de TRANSCHEM utilisait le solveur chimique QSSA (Fraigneau 1996, [3]). Ce solveur s'appuie sur une comparaison du pas de temps de calcul par rapport à un temps caractéristique  $\tau$ , c'est à dire que la méthode d'intégration de l'équation pour l'espèce  $i$  dépend de son temps caractéristique d'évolution  $\tau_i$  qui est défini par :

$$\tau_i = \frac{1}{L_i}$$

- si le temps caractéristique est suffisamment petit devant le temps d'intégration, alors l'espèce chimique est considérée comme quasi-stationnaire, donc :

$$\frac{\Delta t}{\tau_i} \ll 1 \quad C_i^{n+1} = P_i^n \times \tau_i^n$$

- si  $P_i$  et  $L_i$  sont supposés constants sur  $\Delta t$ , alors l'équation est résolue de façon analytique :

$$0.01 < \frac{\Delta t}{\tau_i} < 10 \quad C_i^{n+1} = P_i^n \times \tau_i^n + (C_i^n - P_i^n \times \tau_i^n) \times \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_i}\right)$$

- si le temps d'intégration est suffisamment petit devant le temps caractéristique, alors une résolution explicite de type Euler est appliquée :

$$\frac{\Delta t}{\tau_i} < 0.01 \quad C_i^{n+1} = C_i^n + \Delta t \times \left( P_i^n - \frac{C_i^n}{\tau_i^n} \right)$$

- pour améliorer la précision, Odman et al. (1991) [71], suggèrent une résolution supplémentaire en fonction du schéma hybride de Young et Boris (1977) [106] :

$$0.01 < \frac{\Delta t}{\tau_i} < 0.085 \quad C_i^{n+1} = \frac{C_i^n \times (2\tau_i^n - \Delta t) + 2 \times P_i^n \times \Delta t \times \tau_i^n}{2 \times \tau_i^n + \Delta t}$$

Cette méthode est satisfaisante en précision de calcul, par contre elle nécessite un temps de calcul long. En effet, c'est l'utilisateur qui fixe le pas de temps, QSSA étant non conservatif, il introduit des erreurs sur les résultats des équations différentielles raides lorsque le pas de temps est trop grand ( $>50s$  Hertel et al. 1993 [46]), c'est pourquoi il est déconseillé de prendre

des pas de temps supérieur à 30 secondes. Fraigneau (1996 [3]) conseille une valeur de 10 secondes, ce qui demande, pour une simulation d'une heure, 360 boucles d'intégration...

### III.1.3. Méthode de Rosenbrock

La méthode de Rosenbrock est une méthode de résolution numérique (Rosenbrock 1963, [77]), pouvant s'appliquer au cas de la chimie atmosphérique (Sandu et al. 1997, [78]). Pour une espèce, l'équation autonome s'écrit :

$$C^{n+1} = C^n + k \quad k = \tau \times W(C^n) + \tau \times A \times k$$

où A représente la matrice Jacobienne  $W'(C^n)$ , on obtient donc un système linéaire défini par le vecteur d'incrément k. Rosenbrock propose de généraliser cette approche en implicite de façon à gagner un ordre de consistance (schéma stable et convergent [109]) plus grand. Ce qui se généralise pour toutes les espèces à :

$$C^{n+1} = C^n + \sum_{i=1}^n b_i k_i \quad k_i = \tau W \left( C^n + \sum_{j=1}^{i-1} \alpha_{ij} k_j \right) + \tau \times A \times \sum_{j=1}^n \gamma_{ij} k_j$$

Nous présentons ici la méthode de Rosenbrock2 (Verwer et al. 1996 [98] et [99], Spee et al. 1998 [88]), c'est à dire avec  $i=1,2$ , seule méthode de Rosenbrock qui dans le cas linéaire permet d'assurer des concentrations positives. Elle s'écrit sous la forme :

$$\begin{aligned} C^{n+1} &= C^n + \frac{1}{2} k_1 + \frac{1}{2} k_2 \\ k_1 &= \tau W(C^n) + \gamma \tau A k_1 \\ k_2 &= \tau W(C^n + \tau k_1) * 2 \gamma \tau A k_1 + \gamma \tau A k_1 \\ \text{avec } \gamma &= 1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \end{aligned}$$

Des informations supplémentaires sur les méthodes de Rosenbrock figurent dans les publications de Verwer et al. (1997 [100], 1998 [101]) et Voss et al. (2001) [102], ainsi que la comparaison des performances de chaque méthode.

### III.1.4. Schéma chimique Twostep

D'autres auteurs (Verwer 1994 [96], Verwer et simpson1995 [97], Spee 1995 [87], Vautard et al. 2001 [95]) conseillent la méthode Twostep pour sa simplicité d'implémentation au sein d'un programme. Des détails sur le schéma figurent dans les publications de Verwer et al. (1998 [101]), Verwer (1994 [96]), Verwer et Simpson (1995 [97]) ainsi que dans celle de Van Loon (1997) [94]. Twostep est un schéma explicite (car résolu avec une méthode de type Gauss Seidel), il est dit à deux pas, car il prend en compte les valeurs des concentrations aux deux pas de temps précédents. Il s'écrit sous la forme :

$$C^{n+1} = Y^n + \gamma \tau \cdot f(t^{n+1}, C^{n+1})$$

avec

$$\begin{aligned}\tau &= t^{n+1} - t^n \\ \gamma &= \frac{\kappa + 1}{\kappa + 2} = \frac{\Delta t_{old} + \Delta t}{\Delta t_{old} + 2\Delta t} \\ \kappa &= \frac{t^n - t^{n-1}}{t^{n+1} - t^n} = \frac{\Delta t_{old}}{\Delta t} \\ Y^n &= \frac{(\kappa + 1)^2 \times C^n - C^{n-1}}{\kappa^2 + 2\kappa}\end{aligned}$$

On applique donc la technique de Gauss Seidel sur le système  $C^{n+1} = F(C^{n+1})$  qui devient :

$$(Id + \gamma \tau L(t^{n+1}, C^{n+1})) \times C^{n+1} = Y^n + \gamma \tau P(t^{n+1}, C^{n+1})$$

où L est la matrice de disparition des espèces et P est le vecteur de la production des espèces. La matrice L étant diagonale, le schéma de Gauss Seidel est simplifié, puisque les termes extra diagonaux disparaissent du schéma.

Verwer (1994 [96]) propose une résolution de Gauss Seidel avec un nombre d'itérations variables (test de convergence), afin d'assurer une erreur de calcul faible pour un pas de temps acceptable. Dans la publication de Verwer et Simpson (1995 [97]), cette technique est comparée au cas où la résolution est réalisée avec un nombre fixé d'itérations de Gauss Seidel. Cela permet de connaître le nombre d'itérations nécessaires pour s'affranchir du test de convergence. Il s'avère que pour le cas test qu'ils ont choisi, en dessous de trois itérations le critère de convergence est parfois rejeté, alors qu'avec un nombre d'itérations supérieur, le critère de convergence est systématiquement accepté. Il est à noter que lorsque le nombre d'itérations de Gauss Seidel vaut cinq, les résultats concordent avec ceux calculés par la méthode QSSA. Il est donc possible de s'affranchir du critère de convergence de la résolution par une méthode de Gauss Seidel en fixant le nombre d'itérations supérieur à trois.

Nous allons comparer ici deux versions du solveur Twostep, une avec un pas de temps d'incrémentation fixe et l'autre avec le pas de temps calculé à chaque itération (formules présentées précédemment).

### III.1.4.1. Méthode de résolution de Gauss Seidel à pas de temps constant

Dans une version avec un pas de temps constant, Verwer et al. (1998 [101]), simplifient les formules précédentes, et donnent :

$$\begin{aligned}C^{n+1} &= Y^n + \frac{2}{3} \tau \cdot f(C^{n+1}) = \frac{4}{3} C^n - \frac{1}{3} C^{n-1} + \frac{2}{3} \tau \cdot f(C^{n+1}) \\ C^{n+1} &= \left( \frac{4}{3} C^n - \frac{1}{3} C^{n-1} + \frac{2}{3} \tau P(C^{n+1}) \right) \times \left( Id + \frac{2}{3} \tau L(C^{n+1}) \right)^{-1}\end{aligned}$$

C'est cette version que nous utilisons maintenant dans TRANSCHIM.

### III.1.4.2. Méthode de résolution de Gauss Seidel à pas de temps variable

Verwer et al. (1995 [97]) présentent une méthode pour calculer un nouveau pas de temps adapté à chaque incrémentation temporelle de la partie chimique. Cette méthode s'appuie sur un calcul d'erreur  $E$  : si l'erreur est acceptée, alors le nouveau pas de temps est calculé, sinon, la boucle de convergence est recommencée. Présentons brièvement la méthode de calcul du pas de temps. Le calcul de l'erreur locale  $E^{n+1}$  est basée sur l'erreur relative (rtol) et l'erreur absolue (atol).

$$\begin{aligned} \|E^{n+1}\|_w &= \max(|E^{n+1}| / W_k^n) \quad k = 1, \dots, nesp \\ W_k^n &= atol + rtol \cdot |C_k^n| \\ E^{n+1} &= \frac{2}{\kappa + 1} (\kappa C^{n+1} + (1 + \kappa)C^n + C^{n-1}) \end{aligned}$$

Si  $\|E^{n+1}\|_w \leq 1.0$ , alors la nouvelle valeur de concentration est acceptée, et le nouveau pas de temps est calculé :

$$\tau_{new} = \max\left(0.5, \min\left(2.0, 0.8 / \sqrt{\|E^{n+1}\|_w}\right)\right) \times \tau$$

On remarque que l'erreur locale est estimée avec les concentrations aux deux pas de temps précédents, ceci n'est donc pas applicable au premier pas de calcul. Pour celui-ci, on utilise donc la formule suivante :

$$\tau = \min(W_k^0 / |f_k(t_o, y^0)|)$$

Verwer et al. (1996) [98] ont comparé Twostep à deux autres solveurs : VODE (Brown et al. 1989 [20]) et QSSA, ils en concluent que Twostep est plus avantageux en temps de calcul pour une précision comparable. Van Loon (1997 [94]) conclut la même chose en comparant Twostep et QSSA.

### III.1.5. Comparaison entre Twostep à pas de temps variable et QSSA

Verwer (1994 [96]) a publié les résultats d'une simulation utilisant Twostep avec un modèle de réacteur chimique relativement simple comportant vingt espèces pour vingt cinq réactions. Nous reproduirons ici ce cas à la fois pour valider l'insertion de la méthode Twostep dans notre code de calcul (validation), et pour comparer la résolution avec Twostep à pas de temps variable et QSSA (comparaison avec QSSA).

#### Description de la simulation

Le Tableau 4 contient le mécanisme chimique. Les constantes de réaction, notées  $r_k$ , sont en  $\text{min}^{-1}$  pour les réactions d'ordre 1 et en  $\text{ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  pour celles du second ordre.

numéro	réaction		$r_k$
01	NO <sub>2</sub>	→ NO + O <sub>3</sub> P	0.350
02	NO + O <sub>3</sub>	→ NO <sub>2</sub>	$0.266.10^{+02}$
03	HO <sub>2</sub> + NO	→ NO <sub>2</sub> + OH	$0.120.10^{+05}$
04	HCHO	→ 2HO <sub>2</sub> + CO	$0.860.10^{-03}$
05	HCHO	→ CO	$0.820.10^{-03}$
06	HCHO + OH	→ HO <sub>2</sub> + CO	$0.150.10^{+05}$
07	ALD	→ MEO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + CO	$0.130.10^{-03}$
08	ALD + OH	→ C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$0.240.10^{+05}$
09	C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + NO	→ NO <sub>2</sub> + MEO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	$0.165.10^{+05}$
10	C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub>	→ PAN	$0.900.10^{+04}$
11	PAN	→ C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub>	$0.220.10^{-01}$
12	MMEO <sub>2</sub> + NO	→ CH <sub>3</sub> O + NO <sub>2</sub>	$0.120.10^{+05}$
13	CH <sub>3</sub> O	→ HCHO + HO <sub>2</sub>	$0.188.10^{+01}$
14	NO <sub>2</sub> + OH	→ HNO <sub>3</sub>	$0.163.10^{+05}$
15	O <sub>3</sub> P	→ O <sub>3</sub>	$0.480.10^{+07}$
16	O <sub>3</sub>	→ O <sub>1</sub> D	$0.350.10^{-03}$
17	O <sub>3</sub>	→ O <sub>3</sub> P	$0.175.10^{-01}$
18	O <sub>1</sub> D	→ 2OH	$0.100.10^{+09}$
19	O <sub>1</sub> D	→ O <sub>3</sub> P	$0.444.10^{+12}$
20	SO <sub>2</sub> + OH	→ SO <sub>4</sub> + HO <sub>2</sub>	$0.124.10^{+04}$
21	NO <sub>3</sub>	→ NO	$0.210.10^{+01}$
22	NO <sub>3</sub>	→ NO <sub>2</sub> + O <sub>3</sub> P	$0.578.10^{+01}$
23	NO <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>	→ NO <sub>3</sub>	$0.474.10^{-01}$
24	NO <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub>	→ N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$0.178.10^{+04}$
25	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	→ NO <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub>	$0.312.10^{+01}$

Tableau 4 : Mécanisme chimique utilisé

Le Tableau 5 donne les taux de réaction (en ppm.min<sup>-1</sup>), la production des espèces chimiques (en ppm.min<sup>-1</sup>) et leur disparition (en min<sup>-1</sup>).

Taux de réaction	production	disparition
$V_1 = r_1 y_1$	$P_1 = v_2 + v_3 + v_9 + v_{11} + v_{12} + v_{22} + v_{25}$	$L_1 = r_1 + r_{10}y_{11} + r_{14}y_6 + r_{23}y_4 + r_{24}y_{19}$
$V_2 = r_2 y_2 y_4$	$P_2 = v_1 + v_{21}$	$L_2 = r_2 y_4 + r_3 y_5 + r_9 y_{11} + r_{12} y_{10}$
$V_3 = r_3 y_5 y_2$	$P_3 = v_1 + v_{17} + v_{19} + v_{22}$	$L_3 = r_{15}$
$V_4 = r_4 y_7$	$P_4 = v_{15}$	$L_4 = r_2 y_2 + r_{16} + r_{17} + r_{23} y_1$
$V_5 = r_5 y_7$	$P_5 = v_4 + v_4 + v_6 + v_7 + v_{13} + v_{20}$	$L_5 = r_3 y_2$
$V_6 = r_6 y_7 y_6$	$P_6 = v_3 + v_{18} + v_{18}$	$L_6 = r_6 y_7 + r_8 y_9 + r_{14} y_1 + r_{20} y_{17}$
$V_7 = r_7 y_9$	$P_7 = v_{13}$	$L_7 = r_4 + r_5 + r_6 y_6$
$V_8 = r_8 y_9 y_6$	$P_8 = v_4 + v_5 + v_6 + v_7$	$L_8 = 0.0$
$V_9 = r_9 y_{11} y_2$	$P_9 = 0.0$	$L_9 = r_7 + r_8 y_6$
$V_{10} = r_{10} y_{11} y_1$	$P_{10} = v_7 + v_9$	$L_{10} = r_{12} y_2$
$V_{11} = r_{11} y_{13}$	$P_{11} = v_8 + v_{11}$	$L_{11} = r_9 y_2 + r_{10} y_1$
$V_{12} = r_{12} y_{10} y_2$	$P_{12} = v_9$	$L_{12} = 0.0$
$V_{13} = r_{13} y_{14}$	$P_{13} = v_{10}$	$L_{13} = r_{11}$
$V_{14} = r_{14} y_1 y_6$	$P_{14} = v_{12}$	$L_{14} = r_{13}$
$V_{15} = r_{15} y_3$	$P_{15} = v_{14}$	$L_{15} = 0.0$

V16 = r16y4	P16 = v16	L16 = r18 + r19
V17 = r17y4	P17 = 0.0	L17 = r20y6
V18 = r18y16	P18 = v20	L18 = 0.0
V19 = r19y16	P19 = v23 + v25	L19 = r21 + r22 + r24y1
V20 = r20y17y6	P20 = v24	L20 = r25
V21 = r21y19		
V22 = r22y19		
V23 = r23y1y4		
V24 = r24y19y1		
V25 = r25y20		

Tableau 5 : Taux de réaction, production et disparition des espèces

Le Tableau 6 contient les concentrations initiales (en ppm) de certaines espèces, les autres (NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>P, HO<sub>2</sub>, OH, MEO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CO<sub>2</sub>, PAN, CH<sub>3</sub>O, HNO<sub>3</sub>, O<sub>1D</sub>, SO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub> et N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) sont initialisées à zéro.

espèces	Concentrations ambiantes en ppm
NO	0.2
O3	0.04
HCHO	0.1
CO	0.3
ALD	0.01
SO2	0.007

Tableau 6 : Concentrations initiales

## Validation

Verwer a calculé l'évolution des concentrations avec Twostep à pas de temps variable et un nombre d'itérations de Gauss Seidel variable, alors que nous utiliserons, pour le même cas, Twostep à pas de temps variable mais avec un nombre d'itérations fixé. Nous choisissons de faire cinq itérations pour deux raisons, cela nous permettra de comparer les résultats directement à ceux obtenus avec QSSA, et parce que c'est le nombre moyen d'itérations utilisé par Verwer pour cette simulation.

Les deux tableaux suivants présentent les résultats que nous obtenons (4<sup>ème</sup> colonne) et ceux obtenus par Verwer (3<sup>ème</sup> colonne) qui serviront ici de référence, au bout d'une minute (cf. Tableau 7) et de soixante minutes (cf. Tableau 8).

N°	espèces	Concentrations de référence	Concentrations trouvées Avec TRANSCHIM	Ecart relatif (%)
01	NO <sub>2</sub>	3.733.10 <sup>-02</sup>	3.714.10 <sup>-02</sup>	0.4827
02	NO	0.1625	0.1627	0.1223
03	O3P	2.734.10 <sup>-09</sup>	2.721.10 <sup>-09</sup>	0.4629
04	O <sub>3</sub>	3.299.10 <sup>-04</sup>	3.428.10 <sup>-03</sup>	3.9124
05	HO <sub>2</sub>	3.115.10 <sup>-07</sup>	3.190.10 <sup>-07</sup>	2.4064
06	OH	2.653.10 <sup>-07</sup>	2.661.10 <sup>-07</sup>	0.2813
07	HCHO	9.942.10 <sup>-02</sup>	9.947.10 <sup>-02</sup>	5.4446.10 <sup>-02</sup>

08	CO	0.3006	0.3006	$1.9766 \cdot 10^{-02}$
09	ALD	$9.927 \cdot 10^{-03}$	$9.933 \cdot 10^{-03}$	$6.4835 \cdot 10^{-02}$
10	MEO <sub>2</sub>	$2.953 \cdot 10^{-08}$	$2.961 \cdot 10^{-08}$	0.2846
11	C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$2.099 \cdot 10^{-08}$	$2.100 \cdot 10^{-08}$	$3.3120 \cdot 10^{-02}$
12	CO <sub>2</sub>	$6.571 \cdot 10^{-05}$	$6.099 \cdot 10^{-05}$	7.1784
13	PAN	$5.974 \cdot 10^{-06}$	$5.308 \cdot 10^{-06}$	11.1431
14	CH <sub>3</sub> O	$2.786 \cdot 10^{-05}$	$2.768 \cdot 10^{-05}$	0.6189
15	HNO <sub>3</sub>	$1.396 \cdot 10^{-04}$	$1.225 \cdot 10^{-04}$	12.2046
16	O <sub>1D</sub>	$2.600 \cdot 10^{-18}$	$2.702 \cdot 10^{-18}$	3.9113
17	SO <sub>2</sub>	$6.997 \cdot 10^{-03}$	$6.997 \cdot 10^{-03}$	$3.2687 \cdot 10^{-03}$
18	SO <sub>4</sub>	$2.603 \cdot 10^{-06}$	$2.373 \cdot 10^{-06}$	8.7885
19	NO <sub>3</sub>	$3.817 \cdot 10^{-07}$	$3.677 \cdot 10^{-07}$	3.6515
20	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$7.245 \cdot 10^{-06}$	$6.811 \cdot 10^{-06}$	5.9870

Tableau 7 : Comparaison des concentrations des espèces données par Verwer (3<sup>ème</sup> colonne) et par TRANSCHIM (4<sup>ème</sup> colonne) au bout d'une minute

N°	espèces	Concentrations de référence	Concentrations trouvées Avec TRANSCHIM	Ecart relatif (%)
01	NO <sub>2</sub>	$5.646 \cdot 10^{-02}$	$4.786 \cdot 10^{-02}$	15.2347
02	NO	0.1342	0.1436	6.9408
03	O3P	$4.140 \cdot 10^{-09}$	$3.499 \cdot 10^{-09}$	15.4604
04	O <sub>3</sub>	$5.523 \cdot 10^{-03}$	$4.370 \cdot 10^{-03}$	20.8706
05	HO <sub>2</sub>	$2.029 \cdot 10^{-07}$	$2.347 \cdot 10^{-07}$	16.2358
06	OH	$1.465 \cdot 10^{-07}$	$1.888 \cdot 10^{-07}$	28.9339
07	HCHO	$7.784 \cdot 10^{-02}$	$8.041 \cdot 10^{-02}$	3.2978
08	CO	0.3245	0.3218	0.8332
09	ALD	$7.494 \cdot 10^{-03}$	$7.672 \cdot 10^{-03}$	2.3768
10	MEO <sub>2</sub>	$1.622 \cdot 10^{-08}$	$2.019 \cdot 10^{-08}$	24.5097
11	C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$1.136 \cdot 10^{-08}$	$1.401 \cdot 10^{-08}$	23.3698
12	CO <sub>2</sub>	$2.230 \cdot 10^{-03}$	$2.102 \cdot 10^{-03}$	5.7556
13	PAN	$2.087 \cdot 10^{-04}$	$1.996 \cdot 10^{-04}$	4.3523
14	CH <sub>3</sub> O	$1.397 \cdot 10^{-05}$	$1.888 \cdot 10^{-05}$	35.1733
15	HNO <sub>3</sub>	$8.965 \cdot 10^{-03}$	$7.616 \cdot 10^{-03}$	15.0506
16	O <sub>1D</sub>	$4.353 \cdot 10^{-18}$	$3.406 \cdot 10^{-18}$	21.7539
17	SO <sub>2</sub>	$6.899 \cdot 10^{-03}$	$6.907 \cdot 10^{-03}$	0.1160
18	SO <sub>4</sub>	$1.008 \cdot 10^{-04}$	$9.277 \cdot 10^{-05}$	7.9452
19	NO <sub>3</sub>	$1.772 \cdot 10^{-06}$	$9.468 \cdot 10^{-07}$	46.5727
20	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$5.683 \cdot 10^{-05}$	$2.498 \cdot 10^{-05}$	56.0518

Tableau 8 : Comparaison des concentrations des espèces données par Verwer (3<sup>ème</sup> colonne) et par TRANSCHIM (4<sup>ème</sup> colonne) au bout de 60 minutes

Pour une minute, les résultats obtenus sont proches de ceux de Verwer. On constate que l'écart relatif reste petit, et avoisine les 10% d'erreur dans le pire des cas. Par contre, les écarts augmentent au cours de la simulation, au bout de soixante minutes, ils avoisinent les 56% pour certaines espèces minoritaires. Ceci s'explique aisément par l'amplification des erreurs initiales, mais aussi par le fait que ces écarts relatifs sont calculés à partir de petites valeurs, ce qui signifie que l'écart absolu sur les concentrations estimées par les deux simulations reste assez faible en comparaison des écarts absolus sur des espèces majoritaires.

Les écarts s'amplifient également au cours du calcul, car notre nombre d'itérations de Gauss Seidel est resté constant (5 itérations) alors que leur modèle a un nombre d'itérations variable. Or, d'après les auteurs, quatorze itérations peuvent être nécessaires en fin de simulation pour pouvoir assurer la convergence.

### Comparaison de la méthode Twostep à pas de temps variable avec QSSA

Comparons maintenant les résultats obtenus avec le solveur Twostep avec ceux obtenus avec QSSA (pas de temps fixe à 20 secondes) pour la même simulation (réacteur chimique). Le solveur Twostep a été utilisé avec 1 ou 5 itérations de Gauss Seidel (résultats précédents). La Figure 17 représente les écarts relatifs obtenus après une minute et après soixante minutes de simulation. Les espèces sont numérotées en correspondance avec les tableaux précédents (cf. Tableau 7 ou Tableau 8)

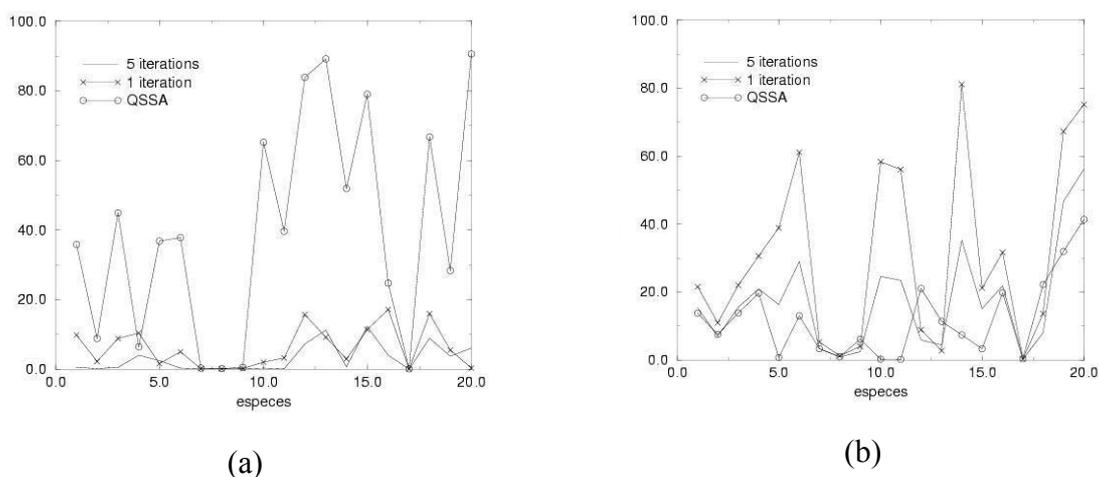


Figure 17 : Ecarts relatifs aux résultats de Verwer de la concentration des espèces obtenue avec les solveurs Twostep et QSSA au bout d'une minute (a) et de soixante minutes de simulation (b).

On constate que la solution calculée avec le solveur QSSA a un écart relatif élevé au début (une minute de simulation), mais que sa précision rejoint celle obtenue avec Twostep (5 itérations de Gauss Seidel) pour soixante minutes de simulation. Avec seulement une itération de Gauss Seidel, Twostep perd de la précision sur des calculs longs. On en conclut que Twostep avec cinq itérations a une précision équivalente à QSSA sur de longues périodes avec une meilleure précision en début de calcul.

Rappelons que nous nous sommes intéressés à un éventuel changement de solveur chimique, non pas à cause d'un manque de précision, mais pour gagner en temps de restitution des résultats. La comparaison des durées CPU des différentes simulations est faite sur la Figure 18.

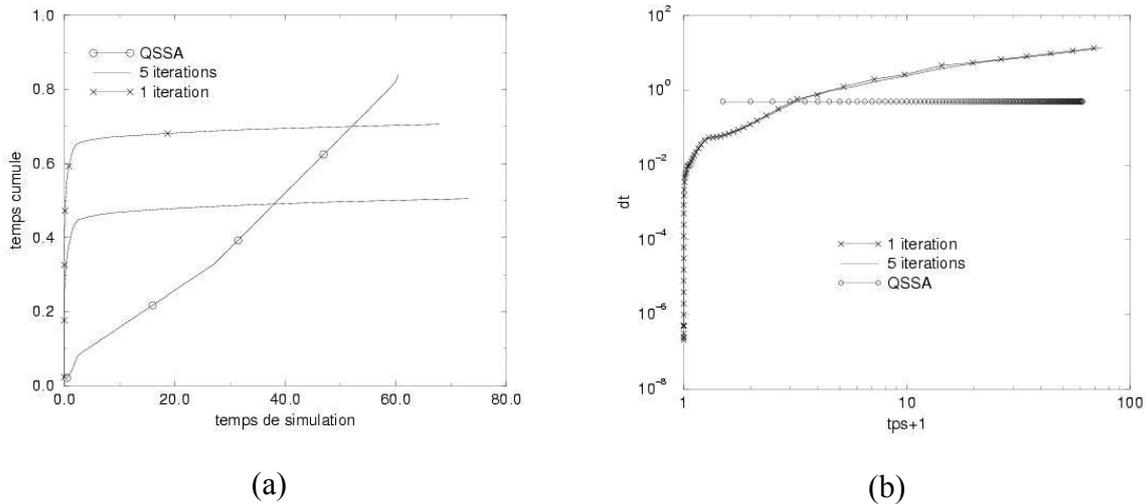


Figure 18 : (a) Evolution du temps CPU cumulé et (b) évolution du pas de temps chimique. Les différents temps sont représentés en minutes.

La Figure 18 (b) est tracée avec une échelle log-log et en fonction du temps, de façon à reproduire une figure de la publication de Verwer (1994 [96]). Elle montre l'avantage de Twostep sur QSSA. En effet, le pas de temps de QSSA est constant et fixé à 20 secondes, alors que le pas de temps de Twostep ne cesse de croître (après soixante minutes de simulation le pas de temps approche les 14 minutes), que ce soit pour une ou cinq itérations de Gauss Seidel. Cependant, la Figure 18 (a) qui montre le temps de restitution des résultats en fonction du temps de simulation tempère ce résultat. On constate, en effet, que Twostep est plus avantageux qu'à partir d'un certain temps de simulation (40 à 50 minutes). Ceci est dû au fait qu'au départ les pas de temps calculés par la méthode sont plus petits que celui imposé pour la résolution par QSSA. On note également, que le temps de calcul est plus long pour une résolution avec une itération de Gauss Seidel que pour cinq itérations, ce qui s'explique par la notion de convergence. Pour une itération, le test de convergence est souvent négatif ce qui oblige à recalculer les concentrations pour obtenir une meilleure convergence. Ceci n'arrive pas lorsqu'il y a cinq itérations, le calcul étant suffisamment précis. Verwer montre qu'à partir de trois itérations, la précision est suffisante pour être acceptée par le critère de convergence. Le nombre minimum d'itérations à faire pour cette simulation est par conséquent de trois.

Pour conclure cette partie, nous noterons que Twostep, étant caractérisé par des pas de temps plus petits au début des simulations, a une meilleure précision que QSSA pour ces instants, mais son pas de temps augmente très vite, ce qui fait que pour des simulations longues, Twostep est le plus rapide et perd un peu en précision (cf. Figure 17 (b)).

### III.1.6. Comparaison entre Twostep à pas de temps fixe et QSSA

Dans la partie précédente le pas de temps est variable et optimisé au cours du calcul. Maintenant, nous allons utiliser la méthode Twostep avec un pas de temps fixe, de façon à imposer des pas de temps plus grands et réduire encore le temps de calcul. La valeur de ce pas de temps va donc avoir une influence sur la précision des résultats. C'est pourquoi, avant de comparer les deux schémas (Twostep à pas de temps fixe et QSSA), nous analysons l'influence du pas de temps sur les résultats (en relation avec le nombre d'itérations de Gauss Seidel). Pour cela, nous reprenons le même cas test que précédemment.

**Influence du pas de temps et du nombre d'itérations de Gauss Seidel sur la méthode Twostep à pas de temps fixe**

Sur la Figure 19 (a et b) sont reportées les concentrations des espèces pour des simulations faites avec un pas de temps de 30s et 1 ou 2 itérations de Gauss Seidel, et des simulations faites avec un pas de temps de 60s et 2 ou 3 itérations de Gauss Seidel. Cette figure présente également les valeurs publiées par Verwer (cf. Tableau 4). Nous les prendrons comme référence (elles sont notées solution sur la Figure 19 a et b). Sur la Figure 19 (c et d) les écarts relatifs par rapport à la solution de Verwer sont tracés. On constate que le nombre d'itérations de Gauss Seidel a de l'importance. En effet, pour les espèces majoritaires ( $\text{NO}_2=1$ ,  $\text{NO}=2$ ,  $\text{O}_3=4$ ,  $\text{HCHO}=7$  et  $\text{CO}=8$ ) on remarque de forts écarts après 1 minute de calcul, excepté pour le cas  $\text{dtch}=30\text{s}$  avec 3 itérations de Gauss Seidel. Après 60 minutes de simulation, les résultats des deux calculs avec un pas de temps de 60 secondes sont semblables. Par contre, pour les simulations avec un pas de temps de 30 secondes, l'influence du nombre d'itérations est nettement visible.

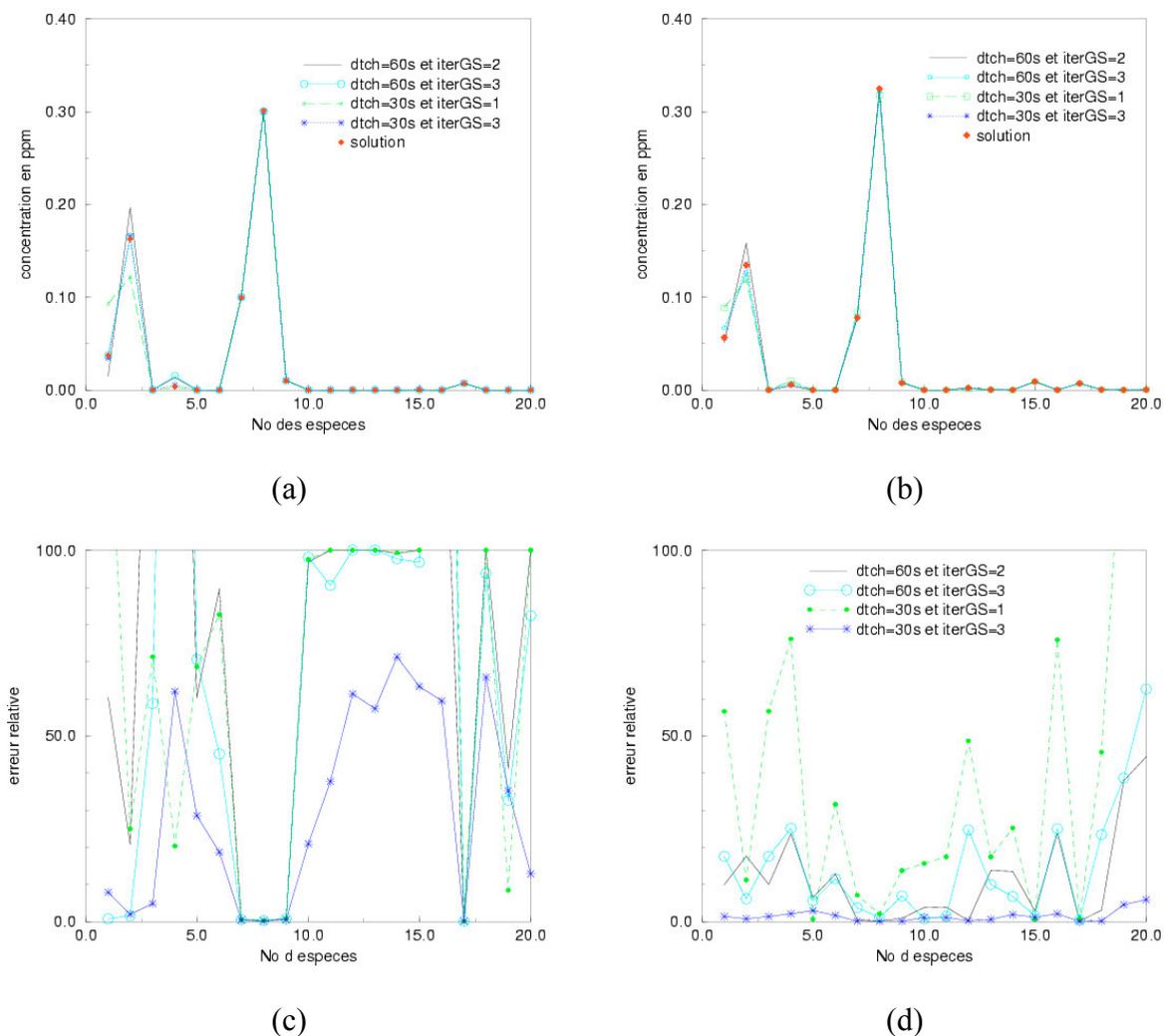


Figure 19 : Concentrations et écarts relatifs au bout d'une et soixante minutes avec Twostep à pas de temps fixe et comparées aux valeurs de Verwer.

La légende est identique pour les quatre planches.

### Comparaison de Twostep à pas de temps fixe avec QSSA

Comparons maintenant ces résultats avec ceux obtenus avec QSSA. La Figure 20 présente les écarts relatifs entre les résultats des simulations et la solution de Verwer prise comme référence, pour les deux temps d'étude (une minute (a) et soixante minutes (b)), et, à titre de comparaison, les résultats obtenus avec Twostep à pas de temps variable et 5 itérations de Gauss Seidel. On constate que les concentrations obtenues avec Twostep à pas de temps fixe présentent de grands écarts au départ, ce à quoi on pouvait s'attendre car le pas de temps choisi est grand (60 secondes). Par contre, à la fin du calcul, les écarts relatifs restent acceptables quelles que soient les méthodes.

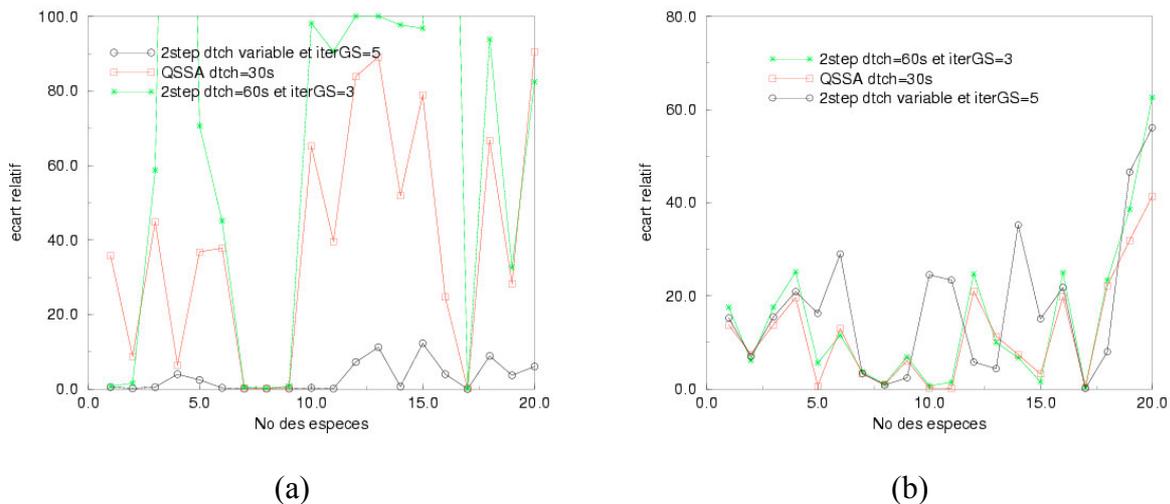


Figure 20 : Écarts relatifs par rapport aux valeurs de Verwer prises comme références pour une et soixante minutes

Si on s'intéresse au temps de calcul (cf. Figure 21), on remarque que la méthode à pas de temps fixe est la plus rapide, du fait de son grand pas de temps (60 secondes). Sur une simulation de l'ordre de soixante minutes, les courbes représentant la simulation à pas de temps fixe et celle à pas de temps variable ne se rejoignent pas, ce qui indique que la méthode à pas de temps fixe est la plus intéressante en terme de temps de calcul. En ce qui concerne la précision, elles sont équivalentes à long terme, mais Twostep à pas de temps variable reste bien entendu plus précise puisque que le pas de temps est adapté afin de minimiser les erreurs. On remarque également, que Twostep à pas de temps fixe admet des pas de temps de calcul grand, ce qui est très intéressant pour réduire la durée des calculs.

De la même façon que précédemment, on remarque que QSSA est plus avantageux que Twostep à pas de temps variables pour des simulations courtes (<40 minutes pour cette simulation), mais pour des simulations plus longues ou en comparaison avec Twostep à pas de temps fixe, QSSA restitue les résultats moins rapidement.

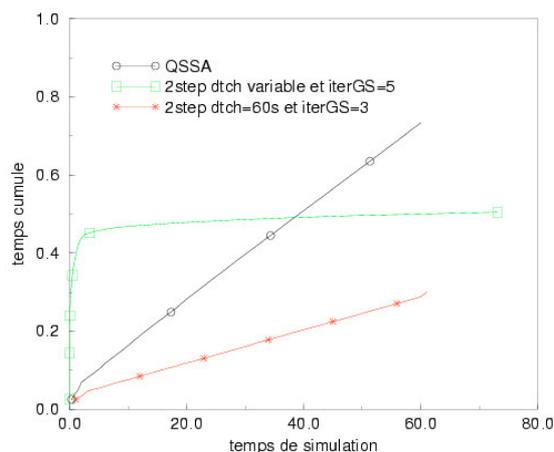


Figure 21 : Comparaison du temps de calcul avec Twostep à pas de temps variable ou fixe et QSSA

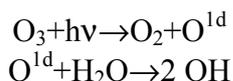
Au vu de ces résultats, nous choisissons d'utiliser Twostep à pas de temps fixe, car nous remarquons sur la Figure 21 que la méthode de Twostep avec un pas de temps variable est plus avantageuse en terme de temps de calcul uniquement pour des temps supérieurs à environ 35 minutes. Cependant, nous utilisons une méthode d'intégration en temps à pas fractionnaires (cf. paragraphe II.1), les pas de temps du transport majorent donc le temps d'intégration chimique, or, ces pas de temps, à cause de la méthode numérique d'intégration spatiale, n'atteignent jamais 35 minutes. La méthode de Twostep à pas de temps fixe semble donc la plus avantageuse pour notre code de calcul. Cependant, pour des réacteurs chimiques, c'est à dire sans résolution spatiale, Twostep avec un pas de temps variable sera plus avantageux.

### III.1.7. Insertion dans un code avec transport

Les performances constatées des différents solveurs dans le cas d'un réacteur chimique peuvent être différentes dans le cas complet d'un code avec transport, c'est pourquoi nous avons refait des tests sur la rapidité des méthodes lorsqu'elles sont utilisées dans l'algorithme général de TRANSCHIM.

### Description de la simulation

Nous utilisons, pour cette simulation, une chimie très simplifiée équivalente à celle de Odmann et Russel (1991) [71] comportant 9 espèces et 9 réactions (cf. Tableau 9). Nous avons apporté une légère modification à leur schéma au niveau de la réaction de photolyse de  $O_3$ , en regroupant la réaction réelle de photolyse de  $O_3$  et la réaction rapide intermédiaire de  $O(1d)$  :



Réactions					
HC	+	OH	→	4 RO <sub>2</sub>	+ 2 HCHO
HCHO	+	hν	→	2 HO <sub>2</sub>	+ CO
RO <sub>2</sub>	+	NO	→	NO <sub>2</sub>	+ HCHO + HO <sub>2</sub>
NO	+	HO <sub>2</sub>	→	NO <sub>2</sub>	+ OH
NO <sub>2</sub>	+	hν	→	NO	+ O <sub>3</sub>
O <sub>3</sub>	+	NO	→	NO <sub>2</sub>	+ O <sub>2</sub>
O <sub>3</sub>	+	hν	→	2 OH	
NO <sub>2</sub>	+	OH	→	HNO <sub>3</sub>	
CO	+	OH	→	CO <sub>2</sub>	+ HO <sub>2</sub>

Tableau 9 : Mécanisme chimique utilisé

Ce cas test est similaire à celui étudié par Fraigneau (1996) [3] et par Rajaona (2000) [9]. Une ligne source rectiligne représente une zone urbaine qui émet des polluants dans l'atmosphère (cf. Figure 22). Les émissions sont injectées avec un profil Gaussien dans le premier plan vertical de calcul. Le problème a une symétrie parfaite suivant y, et il répond donc à l'équation :

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} + \vec{V} \cdot \nabla c_j - \text{div}(\vec{v} \cdot \nabla c_j) = \dot{W}_j$$

$$\frac{\partial c_j}{\partial z}(x, y, 0, t) = \begin{cases} f_0 \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{x - \frac{x_1 + x_2}{2}}{\frac{x_2 - x_1}{2}}\right)^2 \frac{2\sigma}{\sqrt{\pi}} & \text{si } x \in [x_1; x_2] \\ 0 & \text{si } x \notin [x_1; x_2] \end{cases}$$

où  $\dot{W}$  est le terme source chimique moyen de l'espèce considérée,  $\vec{V} = \begin{pmatrix} u(x, y, t) \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$  et

$\vec{v} = \begin{pmatrix} v_x(z, t) \\ 0 \\ v_z(z, t) \end{pmatrix}$  sont calculés avec le modèle 1D de couche limite atmosphérique développé par

Fraigneau et basé sur les équations de Stull (1975 [91], 1988 [92]). La vitesse moyenne du vent et les coefficients de diffusion sont calculés grâce à la théorie des similitudes. Cette dernière nécessite de connaître l'évolution de l'épaisseur de la couche limite atmosphérique et des flux de chaleur au sol qui sont eux déterminés par le couplage des méthodes de Deardorff (1978 [32] et [33]) et du modèle intégral. La vitesse moyenne de référence du vent est de  $1\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  à 10m de hauteur.

L'élargissement de la source est tel que  $\sigma=3.3$ ,  $x_1=28500\text{m}$  et  $x_2=43500\text{m}$ . La simulation commence à 6h et finit à 18h de façon à inclure les phénomènes de photochimie au lever et au coucher du soleil. La concentration en  $\text{H}_2\text{O}$  est fixée à  $3.5 \times 10^{17}$  moléc./ $\text{cm}^3$  et l'angle zénithal varie au cours du temps, sachant que l'on se situe à  $49^\circ$  de latitude,  $0^\circ$  de longitude et que l'on est le 200<sup>ème</sup> jour de l'année soit le 19 juillet.

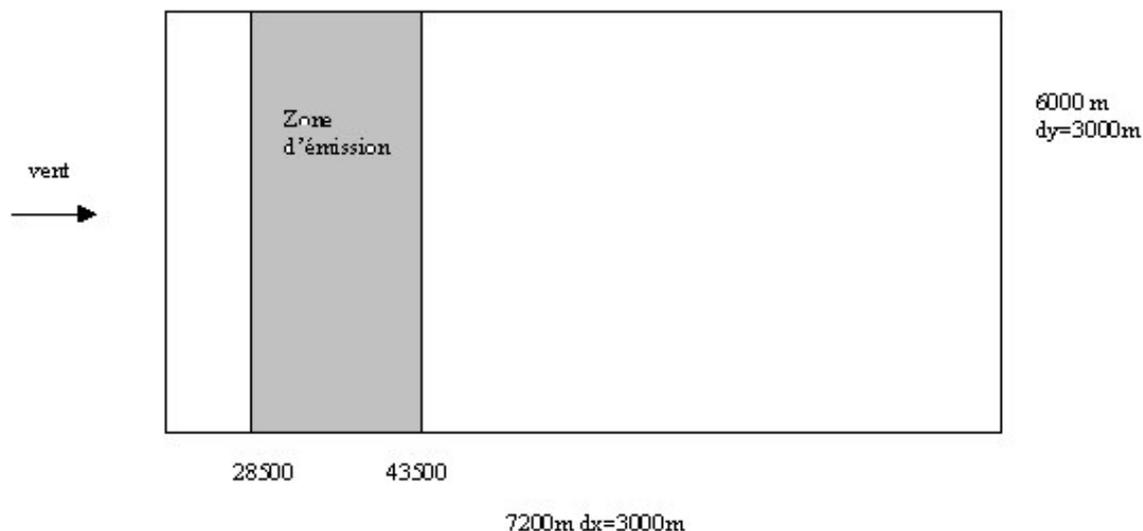


Figure 22 : Configuration de la simulation pour l'analyse de Twostep et QSSA dans un code de chimie-transport

Les concentrations initiales et les flux d'émission figurent dans le Tableau 10. Les espèces n'y figurant pas ont une valeur à zéro.

Espèces	Flux maximaux d'émission (moléc.cm <sup>-2</sup> )	Valeurs initiales (moléc.cm <sup>-3</sup> )
NO	8.240 <sup>E12</sup>	4.270 <sup>E09</sup>
NO <sub>2</sub>		1.837 <sup>E10</sup>
O <sub>3</sub>		4.834 <sup>E11</sup>
HO <sub>2</sub>		1.790 <sup>E07</sup>
CO	2.010 <sup>E14</sup>	3.860 <sup>E12</sup>
HCHO	2.010 <sup>E11</sup>	1.947 <sup>E10</sup>
HC	1.513 <sup>E12</sup>	0.190 <sup>E10</sup>
<RO <sub>2</sub> >		3.337 <sup>E07</sup>

Tableau 10 : Concentrations initiales et flux maximaux d'émission

Pour plus de précision sur ce cas test, le lecteur pourra se reporter à l'Annexe 3.

Dans un premier temps, nous effectuons la simulation uniquement sur une heure (de 6h à 7h du matin) afin de comparer les temps de calcul associés aux différents solveurs chimique utilisés. Nous comparons, Twostep avec un pas de temps fixe ( $dt_{\text{chimique}}=20\text{s}$ ) et 3 itérations de Gauss Seidel (Twostep1) Twostep avec un pas de temps fixe ( $dt_{\text{chimique}}=40\text{s}$ ) et 3 itérations (Twostep2), et Twostep avec un pas de temps variable et 2 itérations (Twostep3) avec QSSA qui servira par la suite de référence pour l'évolution des concentrations. Nous reprenons donc la simulation de T. Rajaona [9] faite avec QSSA et  $dt_{\text{chimique}}=5\text{s}$ .

Méthodes	Temps de calcul
QSSA	1956 s
Twostep1	3045 s
Twostep2	1679 s
Twostep3	98836 s

Tableau 11 : Temps de restitution des résultats pour les différents solveurs chimiques

On remarque que la méthode Twostep à pas de temps fixe (40s Twostep2) est environ deux fois plus rapide que l'autre méthode Twostep à pas de temps fixe (20s Twostep1). La méthode QSSA vient s'intercaler en terme de temps de calcul entre les deux méthodes de Twostep avec un pas de temps fixe. On note également que la méthode à pas de temps variable est extrêmement longue. La méthode de Twostep avec un pas de temps de 40s est donc la plus rapide. On constate qu'en comparaison avec les simulations en réacteur chimique Twostep à pas de temps variable n'est plus du tout avantageux même pour des calculs de plus de 40 minutes, comme c'était le cas en précédemment. La méthode d'intégration temporelle limite les pas de temps chimique (cf. paragraphe II.1) à des valeurs inférieures à 40 minutes ce qui ne permet pas au pas de temps chimique d'atteindre des valeurs suffisamment grandes pour réduire les temps de calcul.

Avec Twostep à pas de temps fixe ou QSSA les temps de calcul sont plus raisonnables, puisque  $dt$  est fixé par l'utilisateur au début (cf. Tableau 11). Mais pour le solveur QSSA il n'est pas conseillé de prendre des valeurs supérieures à 30s (Fraigneau 1996, [3]). Or, on remarque que Twostep devient avantageux, en terme de temps de restitution, pour des pas de temps plus grand que 30s. Kessler et al. (1999 [55]) ont comparé plusieurs schémas chimiques en terme de rapidité de calcul dans un code de chimie-transport, de la même façon que nous, ils concluent que le schéma de Rosenbrock est le plus rapide, suivi de Twostep et QSSA en fonction des cas.

Regardons alors l'influence du pas de temps chimique dans Twostep sur les résultats de concentrations, pour le même exemple que précédemment mais pris cette fois sur une période de simulation plus grande (6h-18h). La Figure 23 présente les différents résultats obtenus pour l'ozone à 11h du matin ce qui correspond au début de formation du panache en sortie de ville. On constate qu'avec QSSA, la production d'ozone présente une oscillation à son départ qui s'estompe par la suite.

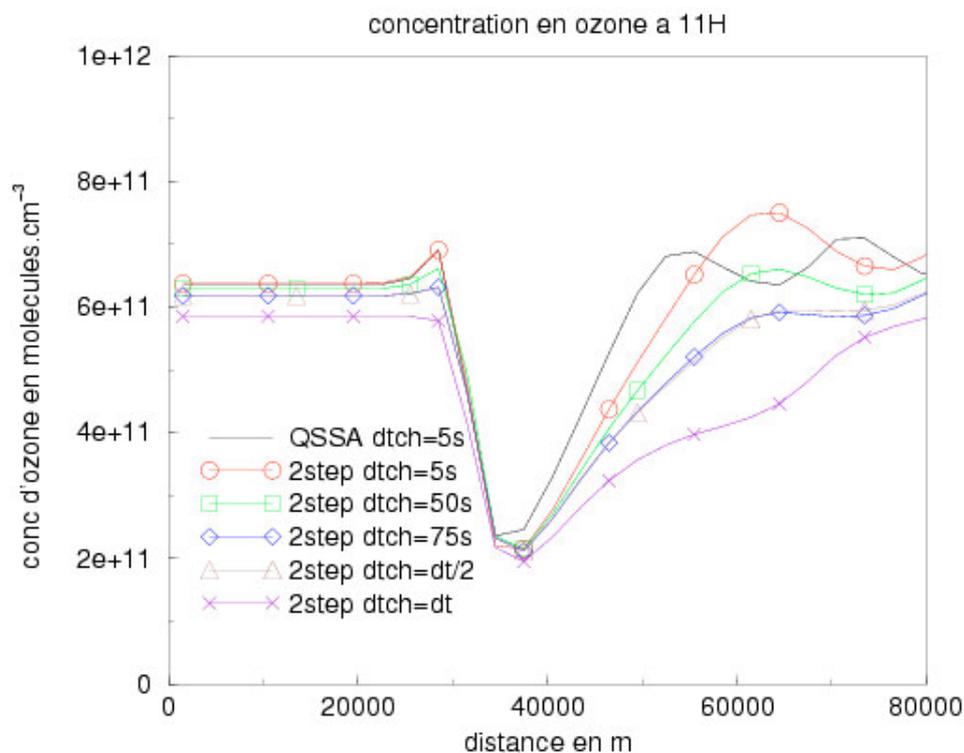


Figure 23 : Influence du pas de temps d'intégration de la chimie  $dt_{ch}$  dans Twostep sur la concentration d'ozone. Le pas de temps de transport  $dt$  est calculé à chaque itération temporelle en fonction de la vitesse du vent, il vaut environ 200s.

On constate que QSSA et Twostep ne prédisent pas la production d’ozone en sortie de ville exactement au même endroit, avec Twostep elle est plus vers l’amont. Pour des pas de temps grands (jusqu’à 100s environ), la production d’ozone reste relativement bien prédite par rapport à la simulation avec QSSA. Si on prend un pas de temps très grand (environ 200s), alors la production d’ozone n’a pas encore commencé en aval de la ville alors que les autres configurations (jusqu’à 50s) l’ont déjà bien marquée. Elle a donc un départ plus tardif, ce qui va décaler l’évolution journalière de l’ozone. Il y a une sous-estimation de pic d’environ  $1.10^{+11}$  molécules.cm<sup>-3</sup> soit 4 ppb d’erreur. On constate donc que Twostep accepte des pas de temps de calcul beaucoup plus grands que QSSA, sans perdre trop en précision de calcul, ce qui permet un gain de temps de calcul considérable.

Le tableau suivant présente le temps de calcul mis pour chaque simulation de la Figure 23.

simulations	Temps
QSSA dtch=5s	29062s ≈ 8h
2step dtch=5s	50110s ≈ 14h
2step dtch=50s	7342s ≈ 2h
2step dtch=75s	6376s ≈ 1h45
2step dtch=dt/2	6400s ≈ 1h45
2step dtch=dt	4786s ≈ 1h20

Dans le cas de l’implantation d’un solveur dans un code de transport-chimie avec une méthode d’intégration temporelle de type pas fractionnaire (qui limite le temps d’intégration chimique à la taille d’un pas de temps de transport), il s’avère que le solveur Twostep à pas de temps fixe apparaît comme le plus avantageux en terme de temps de calcul. Nous utiliserons donc Twostep à pas de temps constant dans le chapitre suivant.

### III.2. Les mécanismes chimiques : MoCA et Melchior

La charge de calcul de la partie chimique d’un modèle de pollution atmosphérique augmente en fonction du nombre d’espèces et de réactions prises en compte. Le lecteur comprendra alors aisément pourquoi il est important d’avoir un mécanisme chimique comportant le moins d’espèces possibles. Cependant ce mécanisme doit tout de même représenter correctement la chimie atmosphérique. Plusieurs mécanismes réduits existent, tel que *MoCA* (62 espèces et 121 réactions) (Aumont 1994 [1] et 1998 [13]), développé par le Laboratoire Inter-universitaire des Systèmes Atmosphériques, *Carbon Bond IV* (33 espèces et 81 réactions) (Gery et al. 1989 [42], Liang 2000 [61], Kuhn et al. [57]) ou *Melchior* (44 espèces et 116 réactions [118]) (Beckman), développé par le Laboratoire de Météorologie Dynamique.

Dans cette partie, nous comparerons les mécanismes chimiques MoCA2.10a (62 espèces et 121 réactions) et Melchior (44 espèces et 116 réactions) dans le cas d’un réacteur chimique homogène (cas 0D). En Annexe 1 figure une description détaillée des deux mécanismes. Comme nous sommes dans un cas de réacteur chimique, le solveur Twostep à pas de temps variable est utilisé. Nous comparons ces deux mécanismes car ce sont les deux modules chimiques que nous avons utilisés pour réaliser les calculs correspondant à nos objectifs, l’analyse de la parallélisation et l’étude de scénarii de pollution. Afin de comparer nos résultats à ceux fournis par d’autres modèles, nous préférons utiliser les mêmes modules chimiques, ainsi les différences observées entre les résultats ne peuvent pas venir des différences entre les modules chimiques. Les résultats obtenus avec TRANSCHEM sont d’abord comparés aux résultats obtenus par Millard-Moreto (2001, [8]) du LISA

(Chapitre 3VIII.2.2), c'est pourquoi nous utilisons le même mécanisme chimique : MoCA. Dans le Chapitre 4V, nous comparons nos résultats à ceux fournis par le modèle Chimere, donc nous avons pris le mécanisme chimique Melchior.

Le paragraphe suivant présente une comparaison en trois étapes de ces modules chimiques :

- nous effectuons d'abord une simulation de nuit sans émission et sans dépôt (Verwer 1994, [96]), de façon à éprouver la chimie sans réaction photochimique de ces deux mécanismes (scénario 1), puis,
- nous effectuons une simulation avec un angle zénithal fixe, c'est à dire avec un ensoleillement faible et constant, sans émission et sans dépôt (Odmann et al.1991, [71]) - scénario 2 -, et enfin,
- une dernière simulation est faite avec l'angle zénithal variable au cours du temps avec émission et dépôt des espèces (Van Loon 1997, [94]) pour se rapprocher de simulations réelles (scénario 3).

### III.2.1. Simulation avec une chimie de nuit -Scénario 1-

La première comparaison des résultats obtenus en utilisant les modèles chimiques MoCA et Melchior est faite sur une simulation avec une chimie de nuit (angle zénithal fixe à 90°) et dure une heure. Nous avons pris les conditions du cas étudié par Verwer, pour lequel il n'y a ni émission ni dépôt des espèces (Verwer 1994, [96]). La concentration en eau est de  $2.5 \times 10^{15}$  moléc./cm<sup>3</sup>. Verwer utilise un mécanisme de 20 espèces et 25 réactions. Le Tableau 12 rassemble les valeurs des concentrations initiales et au bout d'une heure (données de la publication). Ces valeurs serviront de référence. Les espèces présentes dans les mécanismes chimiques et pas dans le tableau sont initialisées à zéro.

	Concentration initiale (ppm)	Concentration finale (ppm)
NO <sub>2</sub>	0.0	0.5646 <sup>E</sup> -01
NO	0.2	0.1342
O <sub>3</sub>	0.04	0.5523 <sup>E</sup> -02
HO <sub>2</sub>	0.0	0.2019 <sup>E</sup> -06
OH	0.0	0.1465 <sup>E</sup> -06
HCHO	0.1	0.7784 <sup>E</sup> -01
CO	0.3	0.3245
SO <sub>2</sub>	0.007	0.6899 <sup>E</sup> -02

Tableau 12 : Concentrations initiales et finales pour le scénario 1

La Figure 24 montre l'évolution des concentrations du monoxyde d'azote et de l'ozone fournies par Melchior et MoCA. Les graphiques ne sont tracés que jusqu'à 200s uniquement car la titration de l'ozone par NO s'opère très rapidement pour atteindre un niveau d'équilibre chimique, du fait, à partir de 200s les résultats sont complètement confondus. On constate que sur les premières secondes de calcul les prédictions sont quasi identiques.

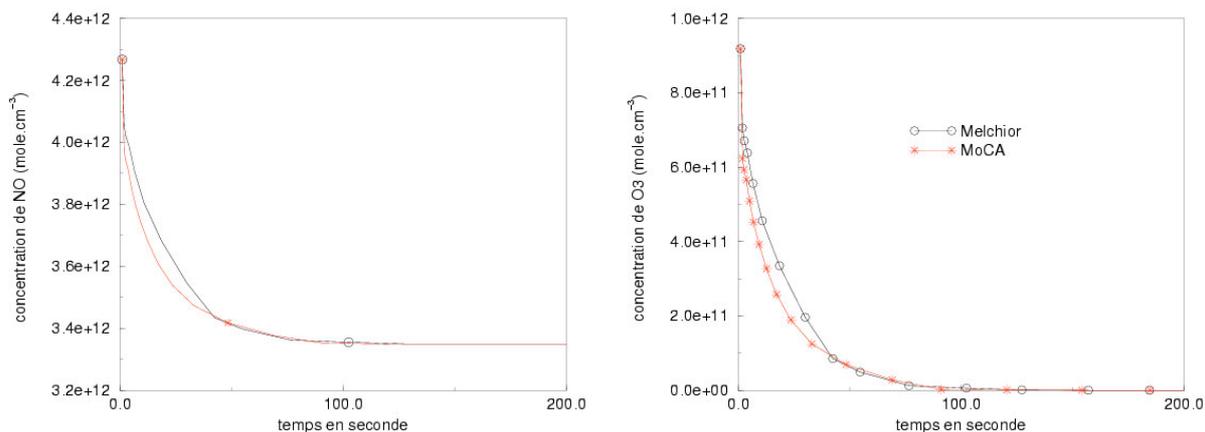


Figure 24 : Concentrations de NO et d'O<sub>3</sub> en fonction du temps pour le scénario 1 obtenues par les mécanismes chimiques MoCA et Melchior

L'étude des écarts relatifs (cf. Figure 25) des concentrations fournies par les deux mécanismes par rapport aux résultats de Verwer pour les espèces principales, montre d'importants écarts pour trois des espèces. Ceux-ci ont déjà été expliqués dans la partie précédente (cf. paragraphe III.1.5). Il est intéressant, tout de même, de noter que Melchior et MoCA atteignent le même équilibre chimique en fin de simulation, et possèdent les mêmes écarts relatifs.

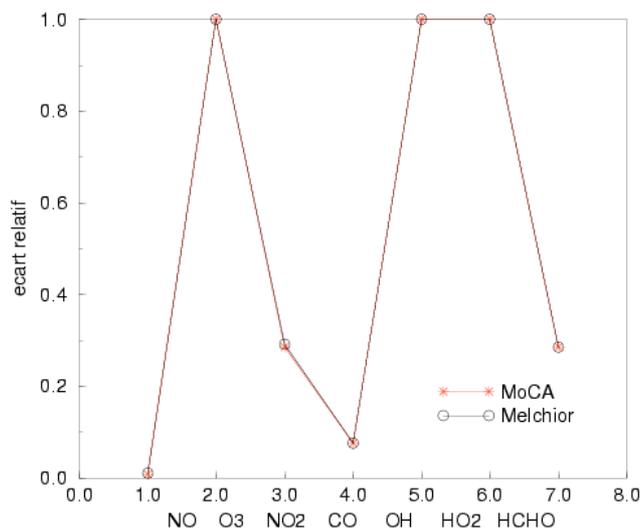


Figure 25 : Ecart relatif des résultats obtenus par MoCA et Melchior à ceux de Verwer pris ici comme référence- scénario1-

Le dernier graphique (cf. Figure 26) permet la comparaison des deux mécanismes par rapport à l'évolution de leur pas de temps dans le solveur Twostep à pas de temps variables. Pour cette simulation MoCA atteint le pas de temps maximum plus rapidement que Melchior.

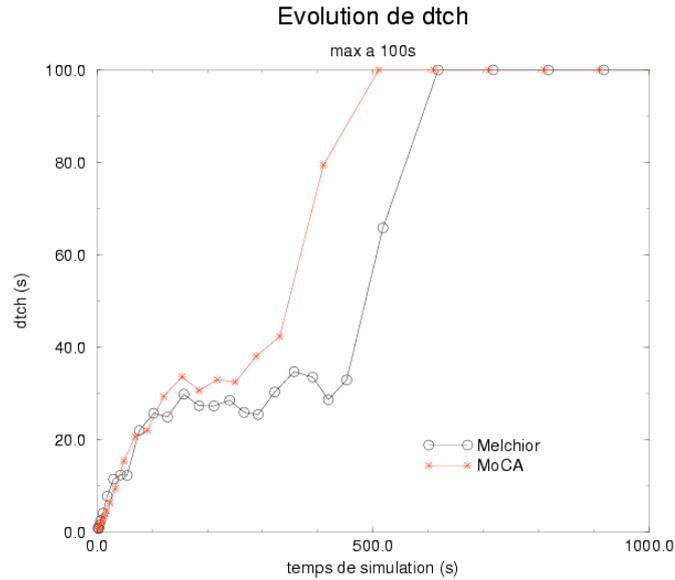


Figure 26 : Evolution du pas de temps chimique de MoCA et Melchior pour le scénario1.

III.2.2. Simulation avec une chimie de jour et un angle zénithal  $\theta$  fixe -Scénario 2-

La seconde étude comparative consiste en une simulation sans dépôt ni émission mais avec un angle zénithal constant ( $71.5^\circ$ ), ainsi la photochimie est activée. Pour ce cas, nous avons pris les conditions données dans l'étude de Odmann et al. (1991 [71]), pour laquelle la simulation se déroule sur 24 heures, et la concentration en eau est constante ( $2.5 \cdot 10^{15}$  moléc./ $\text{cm}^3$ ). De la même façon que précédemment, le Tableau 13 rassemble les concentrations initiales et finales données dans la publication de Odmann et al.

	Concentrations initiales (moléc. $\text{cm}^{-3}$ )	Concentrations finales (moléc. $\text{cm}^{-3}$ )
CO	$1.10^{12}$	$8.76 \cdot 10^{11}$
HC	$2.5 \cdot 10^9$	$12.32 \cdot 10^8$
HCHO	$1.25 \cdot 10^{10}$	$1.68 \cdot 10^{10}$
HO <sub>2</sub>	$1.10^6$	$6.49 \cdot 10^{10}$
NO	$2.5 \cdot 10^9$	$2.45 \cdot 10^5$
NO <sub>2</sub>	$2.5 \cdot 10^9$	$4.67 \cdot 10^7$
O <sub>3</sub>	$5 \cdot 10^{11}$	$5.74 \cdot 10^{11}$
OH	$1 \cdot 10^5$	$2.70 \cdot 10^6$
RO <sub>2</sub>	$1 \cdot 10^6$	$1.54 \cdot 10^9$

Tableau 13 : Concentrations initiales et finales pour le scénario 2

La Figure 27 montre la comparaison pour HCHO et O<sub>3</sub>. Les deux calculs sont très proches pour HCHO, mais un décalage existe sur O<sub>3</sub>, d'ailleurs le même décalage existe sur NO. Ce décalage est relativement petit et reste donc acceptable. Pour cette simulation, nous ne regarderons pas les écarts relatifs par rapport aux résultats de Odmann et al. car son calcul est réalisé avec des émissions dont nous n'avons pas tenu compte dans nos simulations. Cette comparaison est donc impossible.

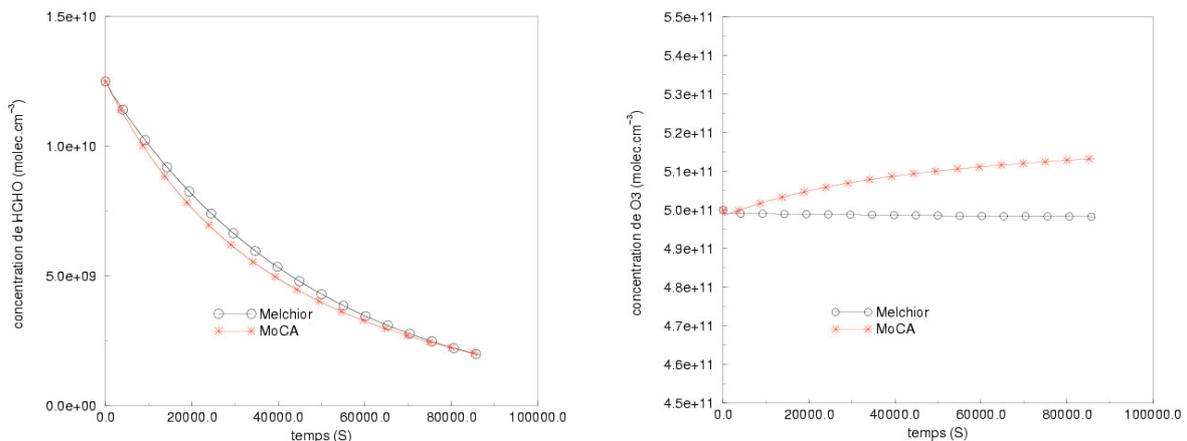


Figure 27 : Evolution des concentrations de HCHO et O<sub>3</sub> données par les mécanismes chimiques MoCA et Melchior en fonction du temps pour le scénario 2.

L'évolution du pas de temps chimique (cf. Figure 28) reste très proche pour les deux mécanismes, Melchior semble légèrement plus rapide car il atteint plus rapidement le pas de temps maximum, mais paraît moins stable. En effet, il présente cinq chutes de la valeur du pas de temps, alors que MoCA n'en présente qu'une seule.

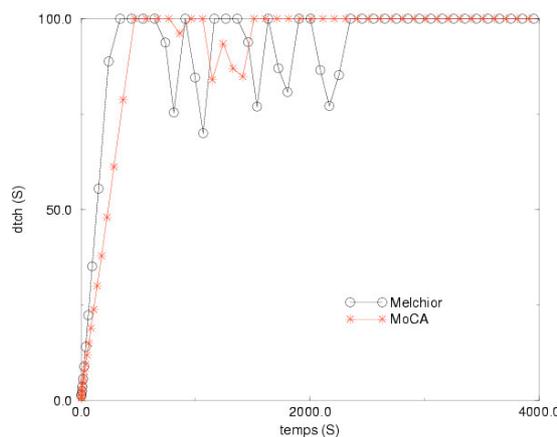


Figure 28 : Evolution du pas de temps chimique pour les mécanismes MoCA et Melchior en fonction du temps de simulation pour le scénario 2

### III.2.3. Simulation avec une chimie de jour et un angle zénithal $\theta$ variable -Scénario 3-

La troisième et dernière comparaison est une simulation plus réaliste car cette fois l'angle zénithal est variable au cours du temps. Nous avons pris les conditions de simulation de Van Loon 1997 [94], les espèces sont émises et peuvent subir des dépositions. La simulation dure une journée : un jour d'été à la latitude 52°. La température est calculée en degré Kelvin par la formule :

$$T = 293.1 - 1.91 * \sin\left(\frac{\pi}{12} time\right) - 2.78 * \cos\left(\frac{\pi}{12} time\right)$$

où *time* est l'heure de la journée (en heure). L'humidité relative permettant de calculer la concentration en eau est donnée par la formule :

$$rh = 0.6 + 0.0764 * \sin\left(\frac{\pi}{12} time\right) + 0.114 * \cos\left(\frac{\pi}{12} time\right)$$

Le Tableau 14 rassemble les concentrations initiales, dépôts et émissions des espèces de ce scénario.

	Concentrations initiales (moléc.cm <sup>-3</sup> )	Vitesses de dépôts (m.s <sup>-1</sup> )	Emissions (moléc.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )
SO <sub>2</sub>	0.0	3.10 <sup>-06</sup>	1.10 <sup>06</sup>
NO <sub>2</sub>	4.92.10 <sup>11</sup>	2.10 <sup>-06</sup>	0.0
NO	0.0	0.0	1.25.10 <sup>06</sup>
O <sub>3</sub>	4.92.10 <sup>11</sup>	5.10 <sup>-06</sup>	0.0
OH	0.0	0.0	0.0
NO <sub>3</sub>	2.46.10 <sup>11</sup>	0.0	0.0
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	2.46.10 <sup>11</sup>	0.0	1.3.10 <sup>05</sup>
ISO	2.46.10 <sup>11</sup>	0.0	1.10 <sup>05</sup>
CO	3.69.10 <sup>12</sup>	0.0	2.5.10 <sup>07</sup>

Tableau 14 : Concentrations initiales, dépôts et émissions pour le scénario 3

La Figure 29 montre l'évolution de HCHO et de NO en fonction du temps, on remarque une différence notable sur les premières heures de simulation pour l'espèce HCHO mais l'évolution globale reste la même. Les différences sur la concentration de NO sont moins importantes.

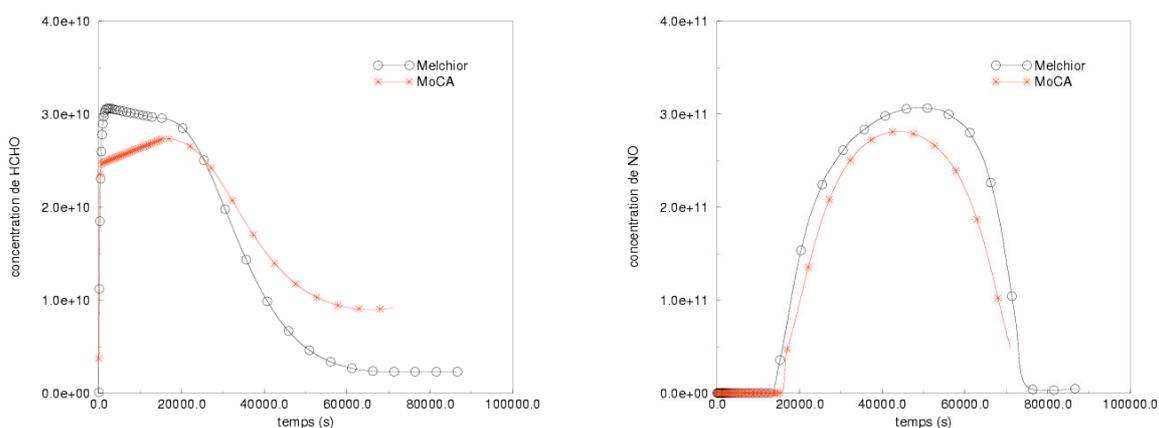


Figure 29 : Concentrations (moléc.cm<sup>-3</sup>) de HCHO et NO en fonction du temps pour les mécanismes chimiques MoCA et Melchior pour le scénario 3

La Figure 30 montre l'évolution de l'ozone, on remarque qu'elle est semblable entre Melchior et MoCA, mais que les valeurs fournies par MoCA sont plus fortes que celles données par Melchior. Ce point peut s'expliquer en partie par les différences observées sur constantes photochimiques, nous abordons ce sujet dans la suite. L'ozone est consommé en matinée par les radicaux, et se retrouve brusquement produit à cause de l'ensoleillement et l'apparition de

NO dans le réacteur. MoCA marque plus que Melchior cette brusque production d’ozone qui se stabilise ensuite en fonction de l’éclairement solaire.

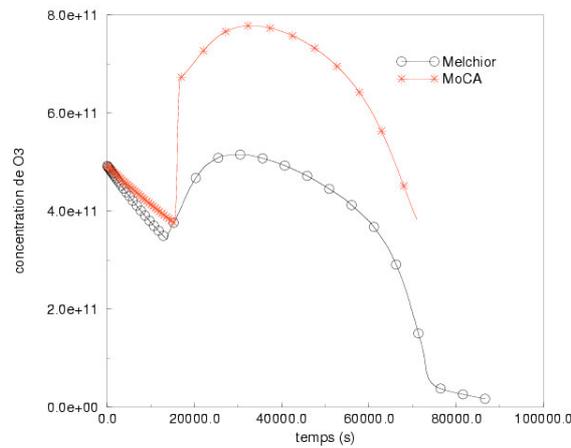


Figure 30 : Concentrations (molec.cm<sup>-3</sup>) d’ozone obtenues pour les mécanismes MoCA et Melchior pour le scénario 3 en fonction du temps

Contrairement aux deux scénarii précédents, les constantes cinétiques photochimiques évoluent dans le temps. Leur comparaison est présentée sur la Figure 31. Les évolutions des deux courbes sont identiques, mais MoCA fournit des valeurs de constantes photochimiques systématiquement moins élevées que Melchior. Cette différence est plus marquée pour la réaction  $O_3+h\nu \rightarrow 2OH$  que pour  $NO_2+h\nu \rightarrow NO+O_3$ . Ceci peut s’expliquer par les choix des constantes qui sont tabulées. MoCA permet le choix de constantes plus ou moins élevées en fonction du type de simulations (urbaines, régionales ou rurales), ce que nous ne possédons pas pour Melchior.

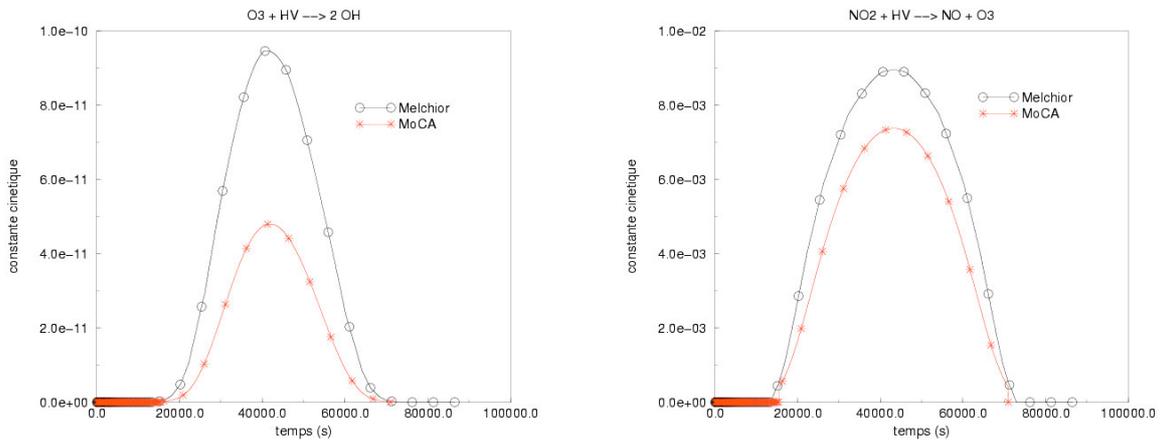


Figure 31 : Evolution des constantes cinétiques photolytiques (en s<sup>-1</sup>) pour le scénario 3

La comparaison de l’évolution du pas de temps chimique (cf. Figure 32) reste sensiblement identique aux deux scénarii précédents. La résolution avec Melchior semble toujours légèrement plus rapide que celle de MoCA.

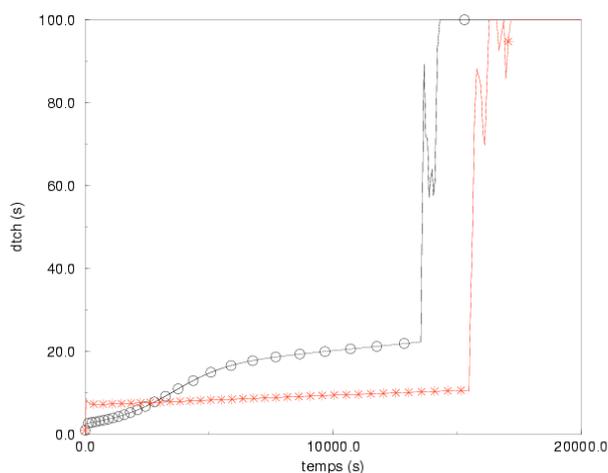


Figure 32 : Evolution du pas de temps chimique pour MoCA (étoiles rouges) et Melchior (ronds noirs) sur le scénario 3

Sur des simulations avec les réactions photochimiques (scénario 2 et 3), on remarque que Melchior permet de prendre des grands pas de temps plus rapidement qu'avec MoCA (cf. Figure 28 et Figure 32), alors que c'est l'inverse sur des simulations de nuit. En ce qui concerne la précision des calculs, Melchior prend en compte moins d'espèces et de réactions que MoCA, mais donne des résultats sensiblement identiques à ceux obtenus avec MoCA, on note tout de même des valeurs moins élevées pour la concentration d'ozone pour les scénarii 2 et 3.

#### IV. Conclusion

MoCA et Melchior sont deux mécanismes chimiques réduits adaptés pour le calcul des concentrations des espèces polluantes telles que l'ozone. Leur comparaison a été menée dans ce chapitre, il en ressort des estimations de concentrations sensiblement équivalentes, on note tout de même que Melchior prédit des concentrations d'ozone généralement plus faibles que MoCA. En terme de rapidité de calcul, sur des simulations faites en réacteur chimique avec un « solveur » adaptatif (pas de temps variable), Melchior s'avère le plus rapide sur des simulations de jour. Les deux mécanismes sont utilisés dans ce manuscrit afin de se rapprocher des modèles auxquels nous nous comparons. Nous utilisons MoCA dans le chapitre 3 de façon à se comparer aux résultats obtenus par Millard Moreto [8] dans sa simulation de ville simplifiée, et nous utilisons Melchior comme mécanisme chimique pour les simulations sur de longues périodes que nous aurons à effectuer (cf. Chapitre 4) afin de faire des comparaisons avec le modèle CHIMERE du Laboratoire de Météorologie Dynamique.

En ce qui concerne les modules d'intégration chimique, la comparaison de QSSA et des deux versions de Twostep a été faite. Twostep est le plus avantageux en terme de temps de calcul. En effet, il accepte des pas de temps plus grands que QSSA ce qui permet de réduire les temps de restitution des résultats. Il faut tout de même différencier le solveur à pas de temps d'intégration fixé et celui à pas de temps variable. Twostep à pas de temps variable est bien entendu le plus précis, mais c'est également le plus long à restituer les résultats, car la majoration du pas de temps chimique par le pas de temps de transport (méthode d'intégration à pas fractionnaires) ne permet pas d'atteindre des grandes valeurs pour le pas de temps

chimique. En ce qui concerne les deux solveurs à pas de temps fixé (QSSA et Twostep), la précision des résultats est sensiblement équivalente, mais Twostep permettant des pas de temps plus grands, il est le plus rapide. Nous utiliserons donc Twostep avec des pas de temps d'intégration chimique fixés.

# Chapitre 3 :

## Parallélisation d'un code de pollution atmosphérique

« A pieds, vous pouvez aller partout...si vous avez le temps »  
Steven Wright (acteur et humorisme américain)

Depuis plusieurs années, dans différents domaines d'activité, comme l'aéronautique, la météorologie, l'automobile, la chimie ... mais aussi en pollution atmosphérique, un besoin de calculs sur des domaines étendus avec des résolutions spatiales fines s'est développé. Ces calculs lourds se payent au détriment du temps de restitution des résultats. Tout ceci nécessite donc l'augmentation de la puissance des machines de calcul. Un des moyens trouvés pour augmenter leur puissance est le réseau de machines, c'est à dire utiliser plusieurs machines pour résoudre le même problème. En effet, s'il n'est pas possible, pour des raisons d'ordre technologique, d'effectuer une opération plus rapidement sur un processeur, rien n'empêche d'exécuter simultanément plusieurs opérations sur des processeurs différents. C'est donc ce besoin de résoudre des calculs sur des domaines de grandes tailles ou de longues périodes de simulations (plusieurs mois), voire le couplage de ces deux points qui a poussé au développement du parallélisme. Aborder le calcul parallèle mène à se poser plusieurs questions. Quels types de parallélismes ou quels types de machines utilisées? Le parallélisme est-il toujours intéressant en terme d'efficacité ou vis à vis du compromis gain de temps/investissement de programmation ?

La thèse d'Edgar Kessy (1997) [5] aborde ses différents points. Une machine parallèle est constituée de processeurs, de mémoire et d'un réseau d'interconnexions. Il est donc possible de classer les différentes machines parallèles en fonction de ces points. Par exemple, la classification de Flynn [40] est basée sur l'activité de chaque processeur (le flot de contrôle) et sur la gestion de la mémoire (le flot de données).

Flot de données \ Flot de contrôle	simple	multiple
simple	SISD (machines séquentielles)	MISD (aucune implémentation)
Multiple	SIMD (mémoire distribuée)	MIMD (mémoire partagée et distribuée)

Mais d'autres classifications sont possibles en se basant sur des critères comme par exemple les caractéristiques architecturales (gestion de la mémoire). Il existe, en effet, deux types de gestion de la mémoire :

- *la mémoire distribuée* : chaque processeur a sa mémoire propre et il est le seul à y accéder (*espace d'adressage local*). Les communications se font par le biais d'une bibliothèque de

communication permettant l'envoi de messages, c'est pourquoi ces machines sont appelées à *passage de messages*.

- *la mémoire partagée* : tous les processeurs peuvent accéder à une mémoire commune (*espace d'adressage global*). Toute écriture en mémoire est donc un passage de message vers les autres processeurs qui accèdent ultérieurement à cette case mémoire. Il n'y a pas de passage explicite de message d'un processeur à un autre.

Les calculateurs possèdent généralement les deux types de mémoire afin de pouvoir accueillir des codes utilisant l'une ou l'autre mémorisation, ceci permet d'augmenter la portabilité des codes de calcul.

Il existe également deux types de parallélisme, le *parallélisme de données* et le *parallélisme de contrôle*. Pour le premier, chaque processeur applique la même opération sur ses données propres, alors que pour le deuxième les données sont centralisées et les processeurs appliquent des opérations qui peuvent être différentes. Le parallélisme de données est donc mieux adapté aux machines SIMD tandis que le parallélisme de contrôle est plus répandu sur des machines MIMD. Ces dernières peuvent quand même gérer des programmes à parallélisme de données. Les réseaux de PC correspondent plus à des machines à mémoire distribuée avec un parallélisme de données. Nous nous limiterons à ce type de machine et de parallélisme dans ce manuscrit.

## I. Pourquoi paralléliser ?

Il est important de commencer par les motivations qui nous ont poussé vers le calcul parallèle. Le gain de temps est une de celles-ci, mais ce n'est pas la seule. De nombreuses machines restent inutilisées la nuit et pendant les vacances dans les laboratoires, pouvoir utiliser cette ressource informatique est également une motivation. De plus, des travaux dans le domaine de la parallélisation des programmes de calcul de la pollution de l'air ont déjà été effectués depuis le début des années 90, et semblent prometteurs (Carmichael et al. 1989 [23]-Zlatev et al. 1999 [107]). Au sein du laboratoire, les premiers tests effectués par T. Rajaona en PVM sur le supercalculateur SGI Origin2000 Illiac8 du CRIHAN (T. Rajaona 2000 [9]) nous ont encouragé à continuer dans cette voie.

Il faut tout de même noter que nous nous plaçons, vis à vis du calcul parallèle, comme des utilisateurs et non des développeurs, c'est pourquoi nous nous intéresserons plus dans ce chapitre aux performances que cette technique peut nous offrir, plutôt qu'à ses capacités techniques, et subtilités de programmation.

### I.1. Gain de temps : perspective de calculs à long terme

Un calcul de transport des polluants avec une chimie complexe peut être extrêmement long, par exemple, il peut demander 24h de temps CPU pour simuler une journée physique (Martin et al. 1999 [65]). Ceci est dû, en partie, au nombre important d'espèces chimiques à prendre en compte et aux réactions qu'elles impliquent, mais aussi à la technique d'intégration en temps (méthode des pas fractionnaires Yanenko 1971 [104], cf. Chapitre 2II.1) qui limite les pas de temps à de faibles valeurs. Du fait des temps de restitution assez longs, de nombreux calculs de pollution atmosphérique sont orientés sur l'étude d'épisodes ponctuels, comme les pics d'ozone. Ils se limitent donc à des simulations sur deux ou trois jours. Or, l'impact de la pollution sur les personnes peut être certes ponctuel, comme, lors de pics de pollution. Mais la pollution de fond pose aussi problème et la

simulation de son impact sur les populations nécessite de simuler de grandes périodes. Il était donc nécessaire, pour nous, d'accélérer nos calculs.

## I.2. Utilisation des ressources

Une autre motivation est l'utilisation des ressources informatiques des sites de recherche (université, laboratoire, écoles ...). En effet, ces ressources sont généralement sous exploitées dans les instituts à certaines heures ou périodes (nuit, vacances scolaires...). Regrouper les machines non utilisées par un réseau Ethernet de façon à pouvoir les utiliser comme réseau de PC représente une ressource de calcul non négligeable. Ce type de gestion est valable essentiellement la nuit ou pendant les vacances scolaires, l'utilisation pendant les veilles de plus courte durée des ordinateurs (heures du midi) est plus délicate. Il est en effet difficile de savoir combien d'ordinateurs seront libres en même temps pendant ces courtes périodes. Mais les autres périodes de non-activité des machines (vacances scolaires) sont suffisamment importantes pour que l'on s'intéresse au gain de temps que l'on peut escompter sur ce type de réseau. Des organisations comme le SETI [117] utilisent déjà le parc des ordinateurs privés pour traiter leurs données durant les veilles des ordinateurs grâce à internet. Afin d'évaluer les performances de cette puissance dormante, un réseau de PC reliés par un réseau Ethernet a été créé dans une salle informatique destinée aux étudiants. Les résultats de ces tests seront évoqués au cours de ce chapitre.

## II. Différentes façons de paralléliser un code de chimie-transport des polluants atmosphériques

La parallélisation est parfois mise en oeuvre en lançant simultanément plusieurs exécutions séquentielles, ce qui est fait, par exemple lorsque l'on utilise des techniques de Monte Carlo (Larson et al. 2002 [59]). Pour des codes de résolution des équations de transport des espèces, il est souvent préféré une parallélisation distribuant le calcul sur plusieurs processeurs. Nous trouvons dans la littérature de nombreuses techniques, nous allons les détailler et essayer de justifier le choix que nous avons fait.

Ce chapitre est exclusivement consacré à la description d'une parallélisation adaptée à un code de chimie-transport structuré comme TRANSCHEM (cf. Chapitre 2), c'est à dire possédant une intégration en temps à deux pas (méthode des pas fractionnaires Yanenko 1971 [104], cf. Chapitre 2II.1). En effet, la résolution à chaque itération temporelle, pour passer de la solution  $C^n$  au temps  $t^n$  à la solution  $C^{n+1}$  au temps  $t^{n+1}$ , s'opère donc en deux étapes. Un premier sous pas de temps est effectué en ne tenant compte que des termes du transport ( $t^n \rightarrow t^{n+\frac{1}{2}}$ , cf. Equation 13(a)), ensuite un deuxième sous pas de temps corrige la valeur obtenue avec le terme lié à la chimie ( $t^{n+\frac{1}{2}} \rightarrow t^{n+1}$ , cf. Equation 13(b)).

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = F_{Advection}(C_i) + F_{DiffusionTurbulente}(C_i) = F_{transport}(C_i) \quad (a)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \dot{W}_j(C_1, C_2, C_3, \dots, C_n) = F_{chimie}(C_1, C_2, C_3, \dots, C_n) \quad (b)$$

Equation 13

Chaque incrémentation temporelle est donc faite en deux parties distinctes : une résolution du transport puis une résolution de la chimie. Cette spécification nous poussera vers une parallélisation par découpage du domaine, appliquée aux deux parties du code (transport et chimie), plutôt que vers une parallélisation partielle ou par espèces.

## II.1. Parallélisation par espèces

Chaque processeur se voit confier une espèce chimique, ce type de répartition entraîne beaucoup de communication dans la partie chimique et aucune dans la partie transport. Ces communications entre les processeurs détériorent le gain de temps escompté. Cette méthode possède un gros désavantage : le déséquilibre de charge de calcul occasionnée par la résolution des espèces les plus lentes (cf. Chapitre 2III.1).

## II.2. Parallélisation par découpage du domaine

Le domaine est divisé en plusieurs blocs, et chaque processeur se voit confier la résolution d'un bloc. La résolution du transport demande des communications entre les blocs. Par exemple pour TRANSCHIM, nous utilisons un schéma numérique d'ordre deux pour le transport (cf. Chapitre 2II.2.1), il est donc nécessaire de connaître les valeurs des concentrations aux noeuds  $i-2$ ,  $i-1$ ,  $i+1$  et  $i+2$  pour calculer  $C_i$ , nous aurons donc à communiquer deux plans de données pour chaque bord du bloc. La partie chimique ne nécessite quant à elle aucune communication. La parallélisation peut être organisée de deux façons : soit on ne parallélise que la partie chimique ou on parallélise la globalité de la boucle d'intégration (transport + chimie).

### II.2.1. Parallélisation de la partie chimique uniquement

Cette stratégie paraît idéale dans une première approche, car elle n'engendre aucune communication pendant la résolution parallèle (Lee 1999 [60], Shin et al. 1992 [81]). Pourtant, elle nécessite beaucoup de communications à chaque pas de temps. En effet, le processeur chargé de résoudre le transport doit distribuer aux autres les données au départ de la résolution chimique, et récupérer les résultats de tous en fin de boucle chimique, pour pouvoir à nouveau calculer le transport (cf. Figure 33). Ces communications importantes sont deux goulets d'étranglement, qui occasionnent une perte d'efficacité faite à chaque pas de temps. De plus, un déséquilibre de charge de calcul a lieu car un seul processeur résout le transport, pendant que les autres attendent ses données.

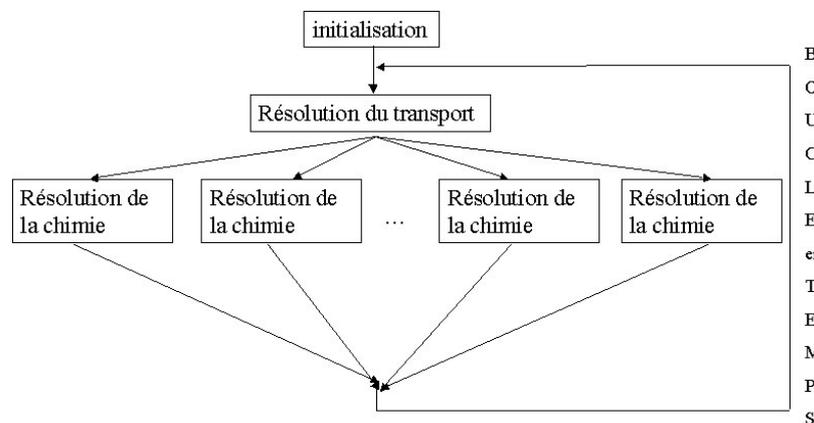


Figure 33 : Parallélisation par espèces

Cette méthode de parallélisation a donc des limites qui diminuent l'efficacité et l'accélération des calculs que l'on pourrait escompter (cf. V.1 et V.2).

### II.2.2. Parallélisation de la chimie et du transport

La deuxième méthode possible est la parallélisation des deux parties : transport et chimie (Elbern 1997 [37], Gau et al. 2001 [41], Kumar et al. 1997 [58], Martin et al. 1999 [65]). Cette méthode permet d'éviter les zones de fortes communications à chaque extrémité de la résolution chimique ce qui permet d'augmenter l'efficacité. En effet, pour un bloc donné, les pertes de temps occasionnées par le passage des plans de communications à ses voisins sont moins élevées que s'il fallait passer toutes ses données à un processeur particulier. De plus, les communications se font de proche en proche et non pas toutes vers le même processeur ce qui permet de les effectuer simultanément, et réduit le temps consacré aux échanges.

C'est pour ces raisons que nous avons choisi de paralléliser le transport et la chimie. Seule la partie d'initialisation est effectuée par un seul processeur qui distribue ensuite les données à chacun (cf. Figure 34). L'initialisation représentant une partie minime du temps de calcul global, ceci n'a donc pas de conséquence sur l'efficacité générale.

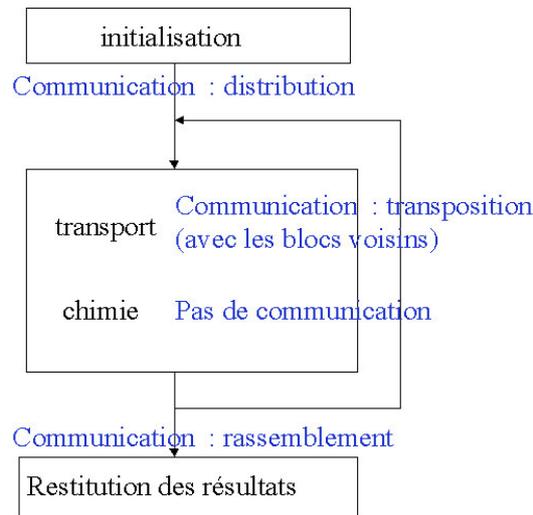


Figure 34 : Structure du code TRANSCHEM

Pour chaque bloc, le calcul du transport représentera donc une perte potentielle de l'efficacité car la résolution du transport nécessite des communications entre les blocs. La partie chimique, ne nécessitant pas de communication avec les blocs adjacents, n'occasionnera pas de perte d'efficacité.

### III. Les différents modes de communication

Pour le parallélisme de données, le transfert des données entre les blocks doit être soigné. Plusieurs types de communications existent, certaines étant à favoriser plus que d'autres, lorsque cela est possible. Cette partie développe les avantages et inconvénients des modes de communication existants.

### III.1. Communication point à point

La communication point à point est la plus simple des communications existantes, elle consiste en l'envoi d'un message à un autre processeur qui le réceptionne (cf. Figure 35). Elle est la moins performante des communications car pendant qu'elle s'effectue les autres processeurs calculent, et un décalage s'opère entre les processeurs. Il est possible toutefois pour éviter ce décalage de faire les communications point à point en même temps, par exemple,  $P1 \rightarrow P4$  et  $P2 \rightarrow P3$  en même temps. Si le message est de même taille, alors il n'y aura pas de décalage entre les processeurs.

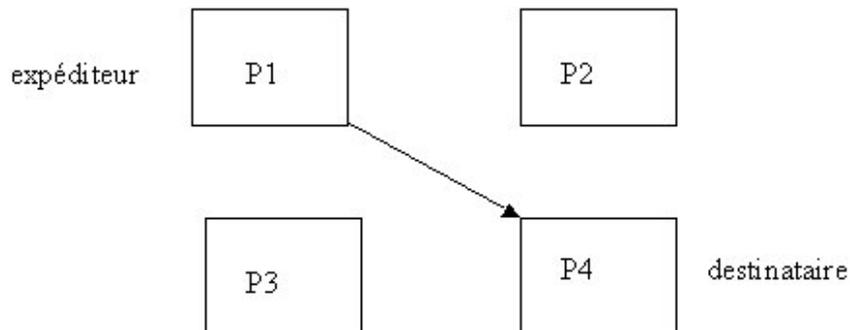


Figure 35 : communication point à point

Ces communications peuvent être bloquantes (ordre send et recv dans le langage MPI), c'est à dire : tant que le destinataire n'a pas reçu son message, l'expéditeur attend, ou non-bloquantes (isend et irecv), l'expéditeur calculant même si le destinataire n'a pas encore reçu le message. Il est souvent préférable d'utiliser les communications non bloquantes (Kessy 1997 [5]).

### III.2. Communication de groupe

Les communications les plus courantes sont celles de groupes (communication des plans frontières aux voisins), elles peuvent être soit de type 'diffusion', soit de type 'commérage'.

#### III.2.1. Diffusion

Un processeur envoie le même message à tous les autres. Lorsque le message est personnalisé, on appelle ce type de communication une *distribution* (cf. Figure 36). L'opération inverse étant un *rassemblement*.

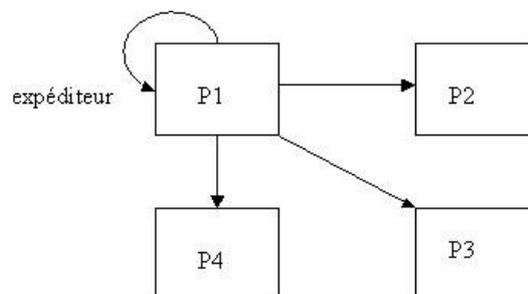


Figure 36 : Diffusion ou distribution

### III.2.2. Comméragé

Le comméragé c'est lorsque chaque processeur fait une diffusion en même temps (cf. Figure 37), l'information peut être personnalisée, on a alors à faire à une *transposition*.

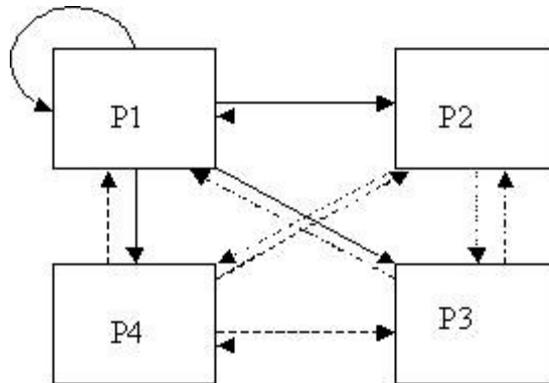


Figure 37 : Comméragé ou transposition

Il vaut toujours mieux privilégier les communications non bloquantes et groupées afin d'éviter au maximum que des processeurs communiquent plus que d'autres (Kessy 1997 [5]). Les commandes du type *barrière* (les processeurs s'attendent avant de continuer) sont à éviter, car même si elles permettent de remettre les processeurs au même niveau, elles ne règlent pas le fait que certains processeurs ne travaillent pas pendant que d'autre le font, d'où un déséquilibre de charge de calcul. Nous respecterons ce type de recommandations pour la parallélisation de TRANSCHIM.

## IV. Les bibliothèques de communication

Il existe plusieurs bibliothèques de communication, les deux plus courantes étant :

- PVM (Parallel Virtual Machine) développée dès 1989 par des chercheurs américains de l'université du Tennessee et de Oak Ridge national Laboratory,
- MPI (Message Passing Interface) développée à la fois par des chercheurs et des industriels. Elle est maintenant la plus répandue, c'est pourquoi en terme de portabilité, elle est la bibliothèque la plus recommandée (Dabdub et al. 1997 [30]). Cette différence vient du fait que MPI a été créée dans le but d'avoir une bibliothèque standard de communication. De plus, elle a été développée après PVM et a donc bénéficié des avantages qu'offraient les bibliothèques existantes.

PVM a une gestion dite maître - esclaves, c'est à dire qu'un processeur distribue aux autres le travail à faire et récolte les données, alors que MPI ne privilégie aucun processeur par rapport à un autre. Dans ce manuscrit nous utilisons la bibliothèque MPI.

## V. Les critères de validation du gain de temps

Une fois la parallélisation effectuée, il nous faut pouvoir juger du gain de temps qu'elle apporte en fonction des différentes simulations et de la méthode choisie. Pour cela on définit deux grandeurs : l'efficacité et l'accélération (ou gain).

## V.1. Accélération et efficacité

L'accélération représente le gain de temps sur une simulation, alors que l'efficacité détermine si ce gain est valable vu le nombre de processeurs mis en jeu. Ces deux grandeurs sont définies comme suit :

$$\begin{aligned} \text{Accélération : } A(p) &= T(1)/T(p) \\ \text{Efficacité : } E(p) &= A(p)/p \end{aligned}$$

avec  $p$  le nombre de processeurs,  $T(1)$  le temps mis pour la simulation avec un processeur (temps en séquentiel),  $T(p)$  le temps mis par le processeur le plus long.  $E(p)$  définit un rendement, il donne une idée du taux d'utilisation des processeurs. L'accélération est optimum lorsqu'elle tend vers le nombre de processeurs utilisés, et l'efficacité est optimum lorsqu'elle tend vers 1.

On remarquera qu'il existe deux calculs d'accélération possibles : *l'accélération absolue* où  $T(1)$  est alors le temps mis par le programme non parallélisé, et *l'accélération relative* où  $T(1)$  est le temps mis par le programme parallèle avec un seul processeur. Cette dernière approche suppose que le programme parallèle puisse tourner avec n'importe quel nombre de processeurs (même un), ce qui n'est pas toujours vrai. Nos résultats sont toujours présentés en accélération absolue.

## V.2. Formule d'Amdahl

Dans la formule précédente l'initialisation entre en compte dans le calcul de l'efficacité, la formule d'Amdahl permet d'évaluer l'impact de cette partie et donc de borner l'accélération. En effet, si l'initialisation ou une partie du programme est séquentielle (effectuée par un seul processeur - comme pour le cas d'une parallélisation par décomposition de domaine appliquée uniquement à la chimie) l'accélération ne pourra pas tendre vers le nombre de processeurs, il y aura obligatoirement une perte. L'accélération est alors bornée par :

$$A(p) = \frac{t_{init} + t_{par}}{t_{init} + \frac{t_{par}}{p}} \leq \frac{t(1)}{t_{init}}$$

avec  $t(1)$  le temps mis en séquentiel,  $t_{init}$  le temps de la partie non parallèle,  $t_{par}$  le temps dans la partie parallèle, et  $p$  le nombre de processeurs.

Par exemple, prenons un code qui en version parallélisée laisse l'initialisation à un seul processeur (le processeur lit les données et redistribue ensuite aux autres processeurs uniquement les données du bloc les concernant). Si ce même code exécuté en séquentiel dure 1 heure ( $t(1) = 1$  heure) avec l'initialisation qui représente 10% du temps (soit  $t_{init} = 6$  minutes), alors, sur trois processeurs le temps de restitution minimal est  $6+54/3=24$  min. Donc, l'accélération est bornée à 2.5 et non 3 (l'efficacité maximale est alors de 83%). Pour 9 processeurs, le temps de restitution est alors de  $6+54/9=15$  min, donc une accélération de 4 au lieu de 9 (l'efficacité maximale est alors de 45%). Finalement, pour un calcul séquentiel qui durerait une heure et dont l'initialisation serait de 10%, la formule d'Amdahl borne l'accélération à 10, il est donc inutile d'essayer de prendre plus de 10 processeurs si l'on veut garder une efficacité acceptable.

L'accélération est donc bornée par un nombre indépendant du nombre de processeurs et de la machine utilisée. Notons tout de même que l'initialisation représente une part très petite du temps de calcul en ce qui concerne TRANSCHIM.

### V.3. Temps CPU et temps de calcul

Différents temps de calcul peuvent être définis :

- la *temps de restitution* qui correspond au temps nécessaire à la fourniture des résultats,
- la *temps CPU* qui correspond au temps total du calcul, c'est à dire la somme des temps de calcul de tous les processeurs.

L'attribution des ressources informatiques dans les centres de calcul est faite en nombre d'heures CPU. Il faut donc que le temps CPU d'une application soit le plus petit possible. Dans le cas d'utilisation de machines internes au laboratoire, le temps de restitution devient alors plus intéressant que le temps CPU. Notons tout de même qu'il est mieux d'avoir un temps CPU petit ce qui signifie que le programme est optimisé pour le nombre de processeurs demandés. L'exemple suivant, va nous permettre de mieux comprendre ces deux types de temps. Prenons un calcul qui sur un processeur, c'est à dire en séquentiel, dure 10 heures  $T(1)=10H$ , et dont l'efficacité sur trois processeurs vaut  $E(3)=0.8$  et sur 9 vaut  $E(9)=0.4$ . On a alors :

Nombre de processeurs : N	Temps de restitution : $T_{rest}(N)=T(1)/(E(N)*N)$	Temps CPU : $T_{cpu}(N)=N*T_{rest}(N)$
3	4h10	12h30
9	2h47	25h

Pour 9 processeurs le temps CPU est excessif, mais le temps de restitution est lui intéressant (le temps séquentiel est divisé par environ 3.6). Vis à vis du nombre de processeurs mis en jeu, ce calcul n'est pas rentable (le temps CPU est 2.5 fois plus important pour 9 processeurs qu'en séquentiel), on comprend donc qu'il y a un compromis à faire entre le temps de restitution et le coût en temps CPU. Nous nous sommes fixé comme limite acceptable une efficacité de 50%.

## VI. Description des machines parallèles

Différents types de machines destinées aux calculs parallèles existent : des machines dites massivement parallèle (Wehner et al. 1995 [103]) ou des réseaux de PC (Dabdub et al. 1996 [29] et 1997 [30], Cappello et al. 2001 [21]). Une description succincte est présentée en Annexe 2. Dans ce manuscrit, nous utilisons trois machines parallèles différentes :

- le supercalculateur SGI Origin2000 Illiac8 du CRIHAN (Centre de Ressources Informatique de Haute Normandie)
- deux réseaux de machines (ou Cluster de PC)

### VI.1. Illiac8

L'Origin 2000 est composée de 64 processeurs. Chaque processeur est de type R10000 (MIPS IV) dont les caractéristiques sont les suivantes :

- une fréquence horloge de 195 MHz,
- une puissance crête/processeur de 390 MFLOPS,
- un transfert crête de données vers le cache secondaire de 2.08 GB/s.

Ces processeurs possèdent deux espaces de cache (cf. VII.1.1) :

- un cache primaire d'instructions de 32 Ko et de données de 32Ko,
- un cache secondaire de 4 Mo.

La machine dispose de 32 Go de mémoire totale, soit 1 Go de mémoire physiquement localisé sur chaque nœud. L'ensemble des disques représente un volume de stockage de 270 Go. La machine Illiac8 est accessible via un réseau d'inter connexions de type Asynchronous Transfer Mode ATM OC-3 (155Mbits/s).

## VI.2. Les réseaux de machines

Les réseaux de PC sont multiples et de différentes performances, en effet, on peut mettre en réseau n'importe quelles machines de type PC. Au laboratoire deux réseaux de PC existent. Ils sont constitués de PC de type Pentium3, de 800MHz et 512 Mo de mémoire reliés par un réseau dit Ethernet Full Duplex de 100Mbits/s avec une mémoire cache de 256 ko par PC.

- Le premier réseau (cluster 1) possède 10 PC et est dédié aux calculs parallèles. Il est géré par une interface 'alinka'. Cette interface permet une gestion des différents utilisateurs mais n'optimise pas les calculs. Un compilateur de type 'Portland' y est installé.

- Le second (cluster 2) est un réseau de 8 PC d'une salle informatique libre accès pour les étudiants. Les ordinateurs ont été reliés pour offrir la possibilité de calculs parallèles, cependant aucun gestionnaire n'est installé. Le compilateur disponible est le 'LAHAY'.

Les deux clusters ne possédant pas le même compilateur, ils peuvent ne pas optimiser de la même façon les exécutables des codes de calculs.

Brightwell et al. (2001 [17]) indiquent que les réseaux de PC sont capables de concurrencer, voir même dépasser les capacités des machines massivement parallèles.

## VII. Le découpage

### VII.1. Influence du langage de programmation sur le découpage

Le type de langage de programmation utilisé entre en considération dans le découpage du domaine, lorsqu'on ne choisit pas un découpage en blocs (cf. Figure 38 (a)), mais plutôt en lignes –verticales ou horizontales- (Lee 1999 [60], cf. Figure 38 (b)). En effet, le stockage des données n'est pas géré de la même façon en fonction du langage de programmation, il faut donc porter une attention particulière aux accès mémoire.

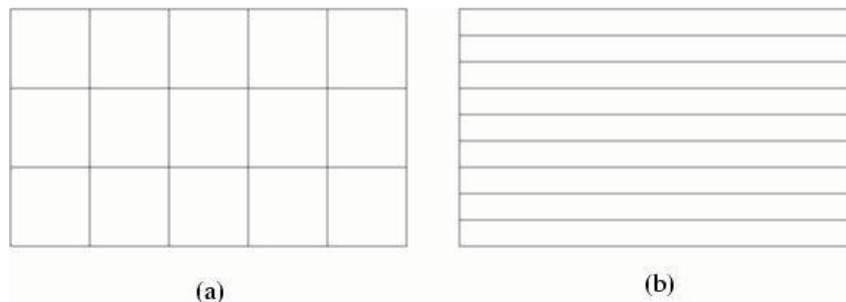


Figure 38 : Découpage en blocs (a) et découpage en lignes horizontales (b)

### VII.1.1. Structure de la mémoire

Il existe plusieurs types de mémoire : les mémoires vives, les mémoires mortes, les mémoires caches et les mémoires virtuelles, chacune ayant des caractéristiques différentes et propres à leur domaine d'utilisation.

La *mémoire vive* ou Random Access Memory (RAM) est la mémoire permettant aussi bien la lecture que l'écriture. Elle est réinitialisée après chaque coupure de courant ou redémarrage de l'ordinateur. Ce type de mémoire est le plus rapide (par rapport aux autres types) après la mémoire cache. Le terme anglais Random Access Memory (RAM) signifie mémoire à accès aléatoire. Son origine est historique et ne correspond plus à la réalité des techniques actuellement utilisées. La mémoire vive sert au stockage des données et des programmes qui sont en cours de traitement.

La *mémoire morte* ou Read Only Memory (ROM) est la mémoire uniquement accessible en lecture, donc impossible à modifier. Une ROM est programmée (c'est-à-dire son contenu est fixé) pendant sa phase de fabrication.

La *mémoire cache* est une mémoire ultrarapide où se copient les données après extraction depuis la mémoire vive. Ce dispositif de stockage des instructions essentielles contribue largement aux performances du processeur. C'est une zone mémoire à haute vitesse qui stimule les performances en réduisant les délais d'accès moyens en mémoire.

La *mémoire virtuelle* consiste à augmenter la taille de la mémoire vive en utilisant simultanément une partie de la mémoire de stockage, par exemple le disque dur. Cette façon de procéder ralentit toutefois le traitement des données, l'accès à la mémoire de stockage étant plus lent.

Les temps d'accès à ces différentes mémoires sont différents (cf. Figure 39), il faut donc limiter les accès mémoire et utiliser la mémoire cache au maximum, ce qui représente un gain de temps. Remarquons qu'en calcul parallèle non seulement on divise la charge de calcul en prenant plus de PC, mais on augmente également la mémoire cache.

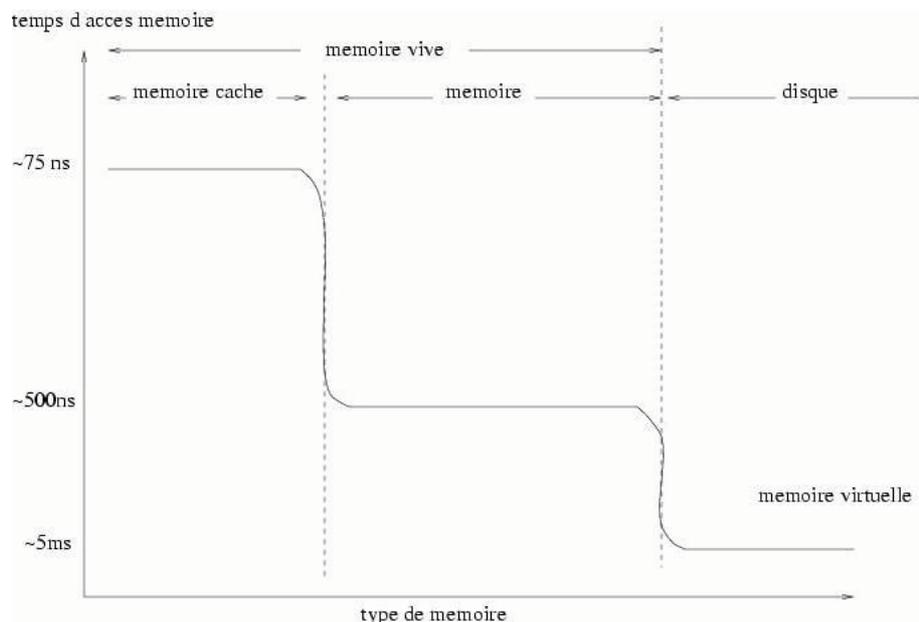


Figure 39 : Temps d'accès dans les différentes mémoires

### VII.1.2. Stockage des données

Le stockage des données en fortran se fait par lignes horizontales, alors qu'en C il est fait en lignes verticales (Kessy 1997 [5]). Il faut donc privilégier le découpage horizontal en fortran et vertical en C (cf. Figure 40).

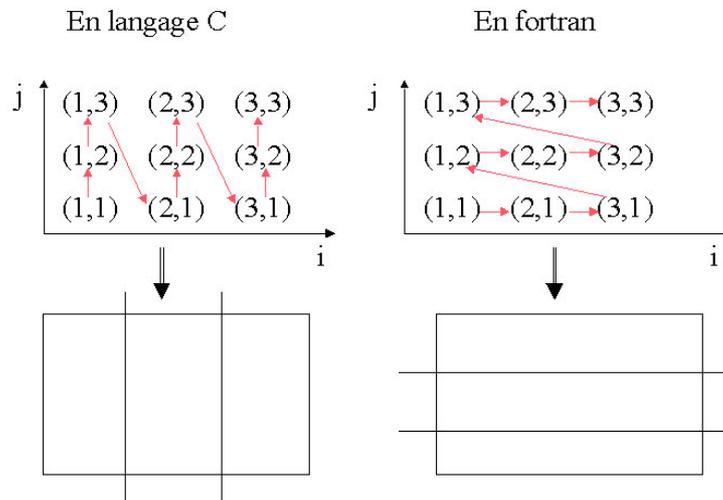


Figure 40 : Le stockage des données en mémoire influence le découpage

En effet, en traitant les données dans l'ordre de stockage, on a plus de chance qu'elles se situent dans la mémoire cache des différents PC, alors que faire un saut important dans l'ordre de stockage représente un risque de faire également un saut en dehors de la mémoire cache et de mettre plus de temps à accéder aux données.

Pour évaluer l'impact du découpage sur des simulations de transport-chimie des polluants, nous avons effectué sur les deux réseaux de machines disponibles la même simulation d'un cas test avec 4 processeurs, mais avec trois configurations différentes de découpage (cf. Figure 41). Chaque bloc a toujours exactement le même nombre de mailles (9600) quelque soit le découpage.

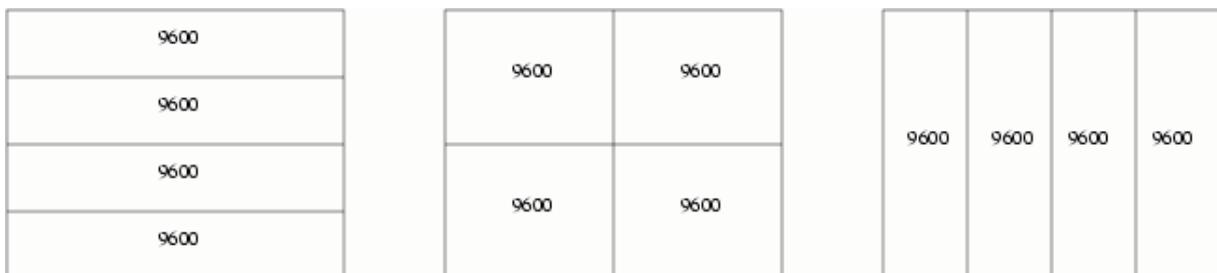


Figure 41 : Influence du découpage sur l'efficacité. Les trois configurations de test.

### VII.1.3. Description du cas test

Ce cas correspond à celui qui a été utilisé par Bey et Millard Moreto (1997 [2] et 2001 [8] respectivement). Nous l'avons utilisé pour analyser l'influence du découpage du domaine. Il correspond à la simulation d'une métropole nationale de F. Millard-Moreto (2001 [8]), inspirée des dimensions de Paris. Les conditions de calcul sont représentatives d'un cas réel qui a conduit à un épisode de pollution photochimique sur l'île de France, le 11 juin 1995. Une description détaillée de la simulation figure en Annexe 4, nous ne rappellerons ici que l'essentiel.

Nous utilisons pour cette simulation le mécanisme chimique MoCA2.10a [13], détaillé en Annexe 1, et comportant 62 espèces et 121 réactions.

### Le domaine de simulation

Le domaine se décompose en trois parties emboîtées les unes dans les autres, afin de représenter au mieux une ville et sa périphérie. Les émissions dans le domaine extérieur sont rurales, celles de la zone intermédiaire sont périurbaines, et celles de la zone centrale sont urbaines (cf. Figure 42). Le domaine est pris sans relief, ce qui est représentatif de la région parisienne.

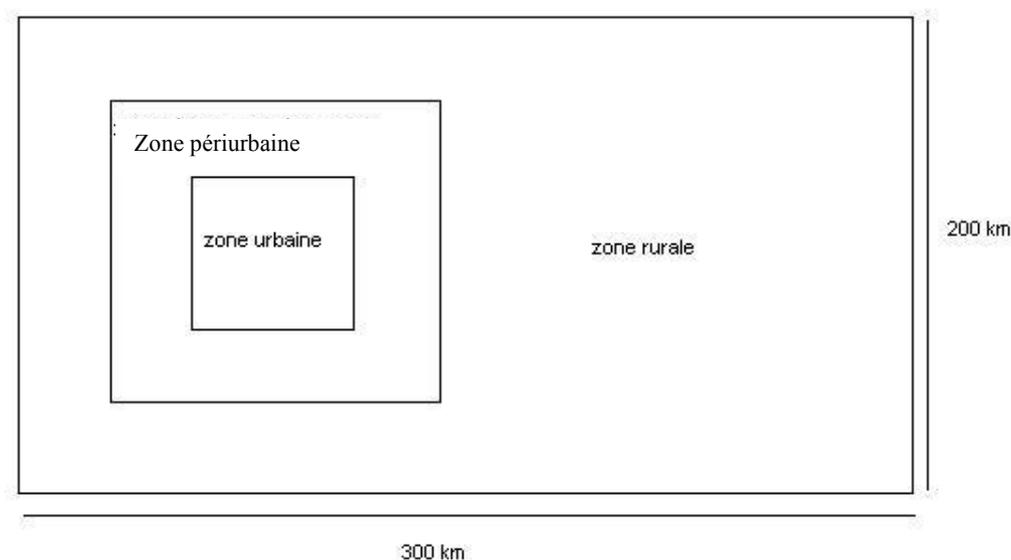


Figure 42 : Domaine de simulation. Emplacement des différentes zones d'émissions

Le domaine s'étend suffisamment loin en aval de l'agglomération pour permettre les changements de régimes chimiques. La zone rurale englobe les deux zones de l'agglomération (urbaine et périurbaine) pour permettre la mise à l'équilibre des masses d'air avant leur passage sur les zones représentant la ville à proprement parler. Le secteur étudié est de 200\*300 km pour 40\*48 mailles. En ce qui concerne la verticale, vingt niveaux sont pris en compte jusqu'à une hauteur de 1800m.

## La météorologie

Les différents profils sont simplifiés, mais gardent un caractère réaliste par le fait qu'ils varient au cours de la journée ainsi que suivant la verticale. Cette dernière variation permet de représenter l'évolution de la couche limite atmosphérique durant le cycle journalier, qui dans ce cas se développe de façon à atteindre 1050m à midi. Ils sont identiques sur tout le domaine pour obtenir des champs uniformes.

Les profils de vent sont dirigés de la gauche vers la droite du domaine. La Figure 43 montre sa force à 6h, 12h et 18h.

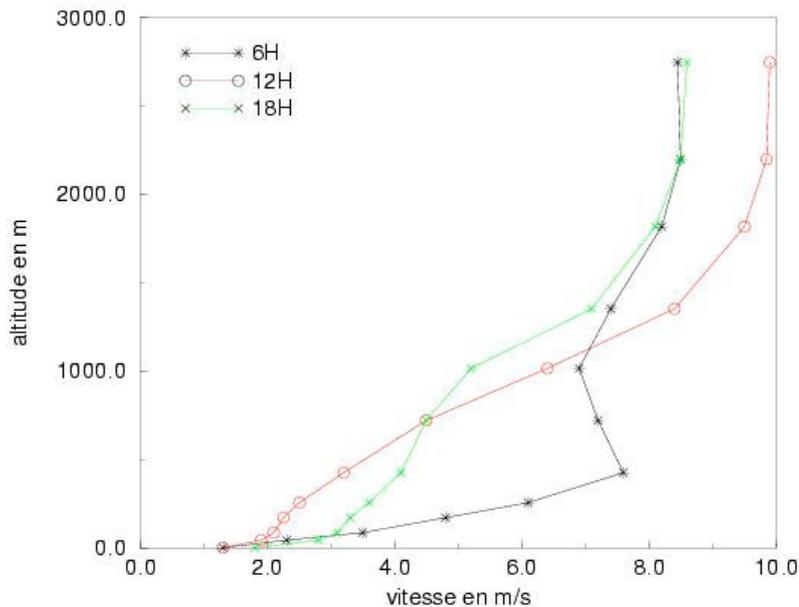


Figure 43 : Vitesse du vent à 6h, 12h et 18h.

Les températures varient de 20°C aux alentours de 5 heures du matin, à 30.3°C dans l'après-midi, l'humidité relative et la concentration en eau n'étaient pas spécifiées dans les simulations de Millard Moreto, nous les avons donc calculées en fonction de la température, d'après une formule de Van Loon (1997) [94]. L'angle zénithal varie également au cours de la journée (cf. Annexe 4).

Les profils de diffusivité sont reportés sur la Figure 44. Ils sont représentatifs de la structure de la couche limite. En effet, on retrouve sur les profils de 12 heures et de 18 heures, les niveaux caractéristiques de la couche limite :

- de 0 à 120m, le mélange vertical est assez faible. On se situe dans la couche de surface.
- de 120 à 1050 m, le mélange est plus actif grâce à la turbulence convective de la couche de mélange
- à partir de 1050m, on se trouve dans l'atmosphère libre qui est thermiquement stable donc la turbulence y est faible.

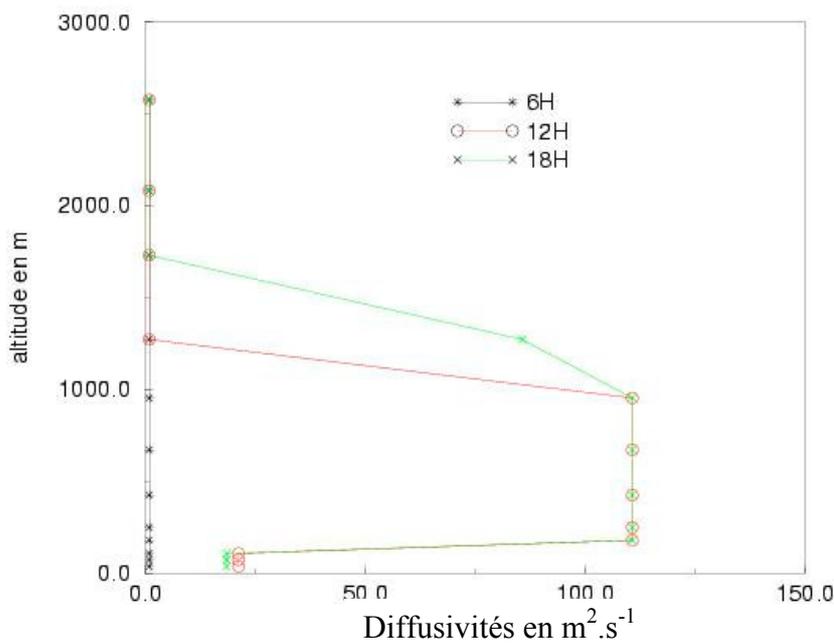


Figure 44 : Profils des coefficients de diffusion verticale

### Les émissions

Bey (1997) [2] en s'appuyant sur les travaux de Sillman (1995) [82] et de Sillman et al. (1990 [83]), fournit les données essentielles pour reconstruire le cadastre des émissions. La ville est caractérisée par trois types d'émission :

- les émissions urbaines, d'origine anthropique uniquement
- les émissions régionales (périurbaines), mélangeant les sources anthropiques et les sources biogéniques
- les émissions rurales du même type que celles régionales, mais avec une contribution moins importante pour les sources anthropiques.

Le Tableau 15 récapitule les valeurs prises pour les flux d'émission pour chaque espèce en fonction de la zone d'émission. Seules les émissions de NMHC anthropiques diffèrent de celles de Bey. La valeur que nous prenons est conseillée par Seinfield (1986) [80] pour une atmosphère polluée, c'est à dire entre 500 et 1200 ppb, soit  $1.23^{E+13}$  et  $2.916^{E+13}$  molécules.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>. Toutes les émissions suivent des profils journaliers détaillés en annexe.

Espèces	Emissions urbaines	Emissions régionales	Emissions rurales
NOx anthropiques	$2,52 \cdot 10^{12}$	$0,21 \cdot 10^{12}$	$0,08 \cdot 10^{12}$
NMHC anthropiques	$12,3 \cdot 10^{12}$	$0,69 \cdot 10^{12}$	$0,41 \cdot 10^{12}$
NOx biogéniques		$1,2 \cdot 10^{10}$	$4 \cdot 10^{09}$
NMHC bio. (isoprène)		$5,13 \cdot 10^{10}$	$14 \cdot 10^{10}$
CO	$1,5 \cdot 10^{13}$	$8,35 \cdot 10^{11}$	$5 \cdot 10^{11}$
SO <sub>2</sub>	$2,1 \cdot 10^{11}$	$2,1 \cdot 10^{11}$	$3,3 \cdot 10^{10}$
CH <sub>4</sub>	$6 \cdot 10^{11}$	$6 \cdot 10^{11}$	$6 \cdot 10^{11}$

Tableau 15 : Flux d'émission en molécules.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>

Pour éviter les problèmes numériques, le passage entre deux zones est lissé. La spéciation des espèces est décrite en détail en annexe.

Les vitesses de déposition sont maintenues constantes tout au long de la journée, et sont identiques en zone urbaine et rurale. Elles sont issues de la thèse de Bey, et caractérisent une période estivale (cf. Annexe 4).

### Les concentrations initiales et limites

Les conditions limites et initiales sont représentatives d'un milieu continental, elles ont été déterminées à partir des sorties d'un modèle continental (LOTOS) pour un épisode sur l'Europe.

Pour les mailles rurales, les conditions initiales et aux frontières sont identiques. Pour les autres mailles, les valeurs du Tableau 16 sont les valeurs initiales.

Espèces	Conditions initiales (ppb)	Conditions limites (ppb)
O <sub>3</sub>	50	50
NO	0.5	0.26
NO <sub>2</sub>	3.33	2
Hydrocarbures	101	89
CO	200	200
CH <sub>4</sub>	1600	1600
PAN	0.8	0.57
HNO <sub>3</sub>	0.008	0.007
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	1
Isoprène	-	0.1

Tableau 16 : Conditions limites et concentrations ambiantes

#### VII.1.4. Résultats pour le réseau 'Cluster 1'

La simulation a été faite sur six heures. Nous rappelons que le domaine est découpé en 4 blocs comme cela est montré sur la Figure 38 et le nombre de mailles par blocs reste identique dans les trois configurations. Le Tableau 17 regroupe les efficacités et accélérations constatées pour les différents cas.

Configuration	1	2	3
Accélération	3.1	2.94	2.95
Efficacité (%)	77.4	73.5	73.8

Tableau 17 : Influence du découpage sur l'efficacité et l'accélération pour le 'Cluster 1'

On constate une légère augmentation du temps de calcul pour une répartition en damier et en colonne par rapport à une répartition en ligne mais cette différence est peu marquée (environ 4%). La différence observée n'est donc pas significative. Sur des simulations avec des domaines plus grands, le stockage des données pourrait engendrer des sauts dans la mémoire vive de second ordre et du fait la différence serait peut être plus marquée. Nous pouvons donc conclure que pour des simulations dont le nombre de mailles est de quelques dizaines de milliers (environ 40000 mailles dans notre cas), la précaution de découpage n'est pas nécessaire sur ce type de réseau de PC.

### VII.1.5. Résultats pour le réseau 'Cluster 2'

La simulation est faite sur six heures. Le Tableau 18 donne les tendances pour cette simulation. De la même façon que précédemment la différence reste très minime (moins de 2%). La précaution de découpage pour des domaines d'environ 40000 mailles n'est donc pas nécessaire et ne dépend pas du type de réseau de machines utilisé.

Configuration	1	2
Accélération	3.1	3
Efficacité (%)	76.5	75

Tableau 18 : Influence du découpage sur l'efficacité et l'accélération pour le 'Cluster 2'

## VII.2. Gestion des deux domaines

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent (cf. Chapitre 2II.2.2), un raffinement local est possible par le biais d'une méthode de décomposition de domaine qui gère les frontières grâce à un algorithme 'Adaptive Derichlet-Newman' (Carlezoni et al. 1995 [22]). Cette gestion séparée des domaines laisse à penser que cette technique s'adapte bien à la parallélisation. A chaque processeur un domaine peut être confié. Malheureusement, on utilise rarement plus de trois zones de raffinement différentes, ce qui offre des perspectives peu avantageuses en terme d'utilisation des ressources (seulement trois processeurs sur la dizaine disponible). Une solution possible est de séparer le domaine grossier en plusieurs blocs (car c'est la zone la plus importante). Ceci permet d'augmenter le nombre de processeurs utilisés, cependant les communications entre deux blocs du même domaine sont moins importantes que les communications nécessaires entre les deux domaines raffiné et non raffiné, ce qui entraînerait un déséquilibre des communications inter blocs (cf. Figure 45).

Nous avons donc choisi, afin de garder le nombre de communications identiques entre tous les blocs grossiers, d'inclure le domaine raffiné dans un seul bloc du domaine à maillage grossier (cf. Figure 46). Ainsi, tous les blocs grossiers doivent communiquer à leurs voisins le même nombre de données. Toutefois, ce type de découpage crée un déséquilibre du nombre de mailles par bloc. En effet, sur l'exemple de la Figure 46 le bloc central possède moins de mailles que les autres blocs grossiers. Mais il aura plus de communication à gérer puisqu'il devra en plus des communications grossières assurer les communications avec les blocs du domaine raffiné.

Ce découpage paraît donc hasardeux, il peut être rentable uniquement si le bloc central et le bloc raffiné possèdent moins de mailles que les blocs grossiers standard, ainsi ils calculent moins longtemps mais ils doivent communiquer plus. C'est au vu de ce dernier point, que nous avons opté pour ce découpage, en espérant que le coût des communications compensera le manque de calculs par rapport aux autres blocs.

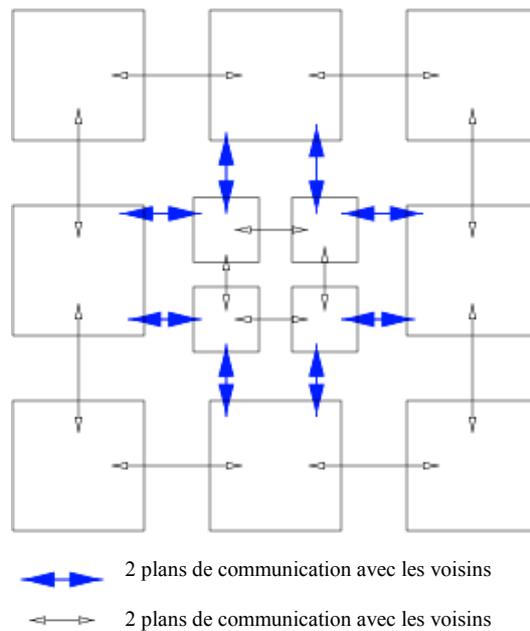


Figure 45 : Décomposition de domaine avec parallélisme dans le cas d'un raffinement de maillage sur le bloc central : première possibilité de découpage.

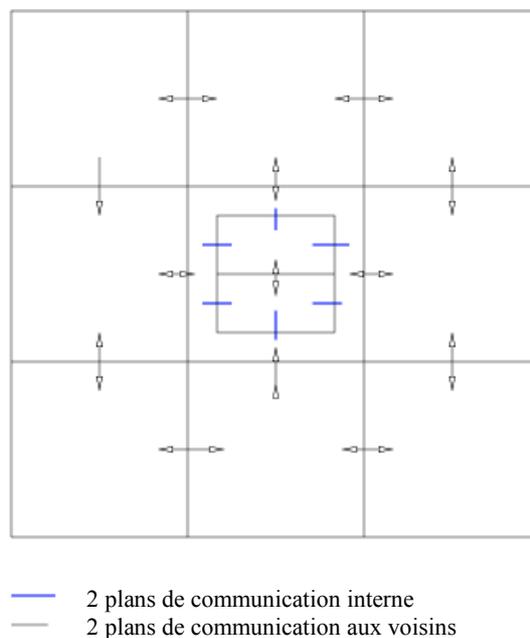


Figure 46 : Décomposition de domaine avec parallélisme dans le cas d'un raffinement de maillage sur le bloc central : deuxième possibilité de découpage

### VIII. L'étude des performances de l'algorithme parallèle de TRANSCHIM

Pour évaluer les performances des algorithmes de calcul parallèle appliqués à la pollution atmosphérique, nous avons fait trois types de simulations : le calcul du transport en 3D d'un polluant inerte, le calcul du transport de polluants réactifs avec une chimie très simplifiée et le calcul avec une chimie 'réduite' mais utilisable pour le cas de la pollution

photo-chimique. Le cas inerte nous sert à évaluer la perte d'efficacité due aux communications qui se situent uniquement dans la partie de transport. Peu de résultats de calculs effectués en parallèle pour le transport de polluants inertes sont disponibles, toutefois Pai et al. 1993 [73], obtiennent des résultats satisfaisants avec leur programme, comme celui-ci diffère beaucoup du nôtre dans sa structure, nous avons préféré refaire un test sur un polluant inerte avec TRANSCHIM. Le premier cas chimique nous a permis de voir si une chimie avec peu d'espèces permet de contrebalancer les pertes d'efficacité dues à la partie transport. Le dernier cas est représentatif des calculs d'impacts qui sont réalisés à l'heure actuelle dans le cadre de la pollution photo-oxydante, il nous permet d'estimer le gain de temps sur une simulation classique de pollution.

## VIII.1. Cas inerte

### Présentation du cas étudié

Il s'agit du calcul du transport du groupement  $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$  sur la ville de Lille. La simulation correspond à un calcul sur 24 heures. Le vent est fourni par Météo France et correspond au 09 février 1999. Dans le domaine d'étude, quatre verticales sont disponibles toutes les trois heures (latitudes : 50.6-50.7 et de longitudes : 3-3.1). Les profils de vent étant reconstitués à partir de quatre points uniquement, le vent est quasiment uniforme sur l'horizontale. Les profils verticaux ainsi interpolés pour le point situé dans la ville sont reportés sur la Figure 47 pour 6h, 12h et 18h.

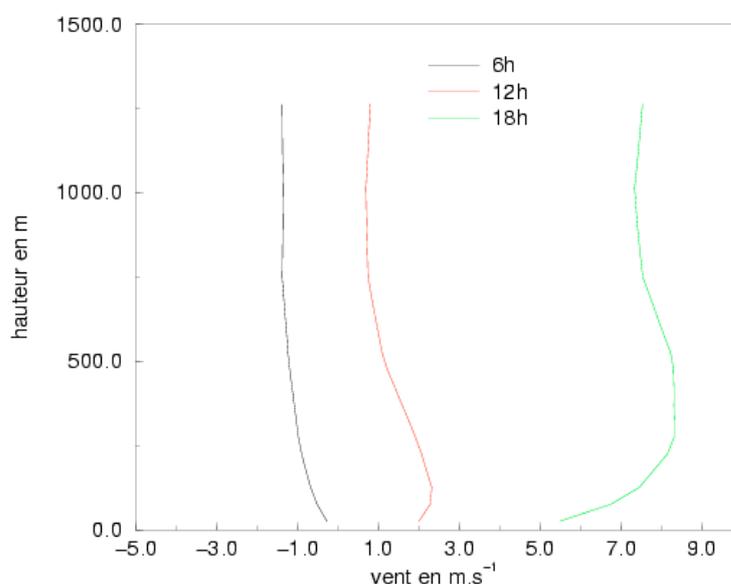


Figure 47 : Profils de vent au-dessus de Lille

La taille du domaine est de 40000\*38000\*1000 m, soit 40\*38 mailles de 1km de résolution sur l'horizontal et 20 mailles de 50 m sur la verticale.

Ne possédant pas l'évolution journalière des coefficients de diffusion, ils sont maintenus constants ( $10 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) sur toute la journée et quel que soit le point du maillage. Ce point n'a pas d'incidence sur les résultats d'efficacité présentés. En effet, le pas de temps est calculé grâce au critère de CFL (cf. Chapitre 2II.1), qui fournit des pas de temps plus petits que celui déterminé par la diffusion. Pour que celui-ci puisse imposer la valeur du pas

d'intégration temporelle, il faudrait des coefficients de diffusion atteignant une valeur supérieure ou égale à  $10000 \text{ m.s}^{-1}$ , ce qui n'est pas très réaliste. Les émissions proviennent du sol, elles changent en fonction de la position dans le domaine d'étude, mais pas au cours de la journée puisque ce qui va nous intéresser ici sera la moyenne journalière des concentrations (inventaire dégradé). La figure suivante montre la concentration de NOx sur le domaine à 12h.

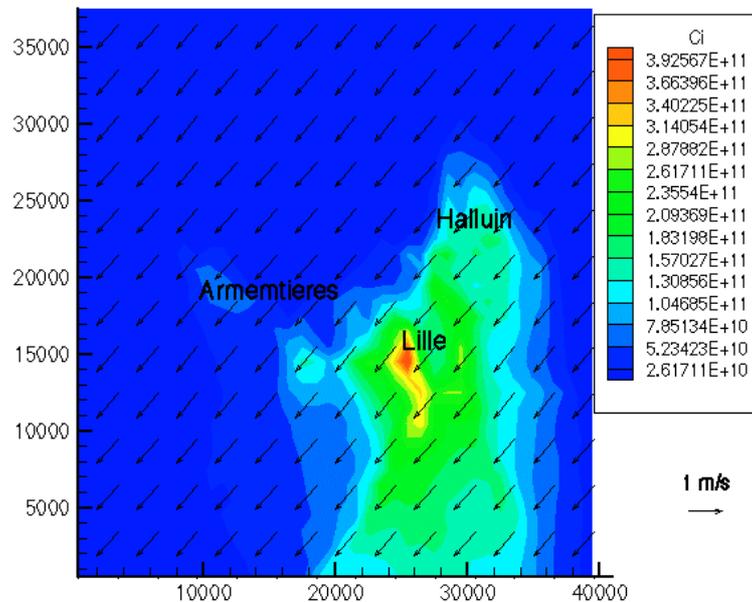


Figure 48 : Concentration de NOx sur Lille à 12h, unité : molécules.cm<sup>-3</sup>

Les données de capteurs sur l'agglomération lilloise (3 capteurs de centre ville) sont disponibles pour cette journée, ainsi que pour une période de 14 jours incluant le 9 février (7 capteurs et tubes à diffusion). En effet, le réseau de surveillance AREMA a lancé une campagne de mesures de mai 1998 à mars 1999, sur deux périodes de trois mois : une période estivale (mai - août) et une période hivernale (décembre – mars). Chacune de ces périodes était décomposée en campagne de deux semaines, le 9 février 1999 s'insère donc dans la campagne 5b (cinquième campagne de la période hivernale). Leur objectif était d'évaluer la pollution de fond de la région lilloise, les tubes à diffusion étaient donc disposés loin des sources ponctuelles (chaufferie, bouche d'aération, parking ...) et loin des artères principales. Leur zone d'étude étant assez vaste (cf. Figure 49), la répartition des tubes se concentrait sur les pôles les plus densément peuplés, à savoir Lille - Roubaix - Tourcoing et la zone d'Armentières. Deux types de données sont disponibles : des moyennes journalières (capteur Lille Pasteur, Lille liberté et Lille Faidherbe) pour la journée du 9 février (cf. Tableau 19) et la moyenne sur une période de 14 jours (03.02 au 17.02) pour les tubes à diffusion et pour les mesures de stations. Les résultats sont récapitulés dans le Tableau 19 et le Tableau 20.

Capteurs	Moyennes journalières en $\mu\text{g.m}^{-3}$
Lille Pasteur	34.2
Lille Liberté	41.73
Lille Faidherbe	35.07

Tableau 19 : Moyenne journalière de la concentration, pour le 9 février 1999, en NOx sur trois capteurs de Lille

Date des campagnes	Armentières			Halluin			Roubaix			Marcq			Lille Faidherbe			Lille Fives			Lille Montebello			Moy de l'écart
	Stat.	Tube	écart	Stat.	Tube	écart	Stat.	Tube	écart	Stat.	Tube	écart	Stat.	Tube	écart	Stat.	Tube	écart	Stat.	Tube	écart	
27/05 au 10/06	21	24	3	17	*	*	27	34	7	P	31	*	31	26	-5	32	26	-6	P	34	*	0
10/06 au 24/06	16	15	-1	11	16	5	22	28	6	P	18	*	22	20	-2	28	24	-4	29	*	*	1
24/06 au 08/07	14	14	0	11	13	2	20	*	*	P	22	*	26	27	1	26	23	-3	26	27	1	0
8/07 au 22/07	17	13	-4	10	13	3	15	26	11	P	19	*	16	8	-8	18	21	3	21	21	0	1
22/07 au 05/08	19	15	-4	12	12	0	19	27	8	19	17	-2	26	22	-4	24	22	-2	27	20	-7	-2
05/08 au 19/08	20	*	*	17	17	0	21	*	*	17	16	-1	33	31	-2	29	17	-12	29	27	-2	-3
moyenne été	18	16	-1	13	14	2	21	29	8	18	21	-1	26	22	-3	26	22	-4	26	26	-2	
02/12 au 16/12	41	44	3	23	33	10	50	47	-3	42	46	4	39	*	*	51	44	-7	41	43	1	2
16/12 au 06/01	31	34	4	21	37	16	32	43	11	35	38	3	28	28	0	42	39	-3	41	*	*	5
06/01 au 20/01	37	19	-18	32	*	*	42	26	-17	38	30	-8	38	30	-8	50	28	-22	51	26	-25	-16
20/01 au 03/02	43	32	-11	37	30	-7	48	48	0	43	47	4	32	39	7	47	43	-3	63	39	-24	-5
03/02 au 17/02	42	9	-33	P	14	*	38	47	9	41	8	-34	31	35	4	35	28	-7	64	16	-48	-18
17/02 au 03/03	31	*	*	P	12	*	32	26	-7	33	21	-12	24	15	-10	34	18	-16	57	33	-25	-14
03/03 au 17/03	41	35	-6	40	44	4	41	61	20	47	47	0	35	56	21	43	49	6	35	52	17	9
moyenne hiver	38	29	-10	31	28	6	41	42	2	40	34	-6	33	34	2	43	36	-7	50	35	-17	

Ecart = valeur tube – valeur station P = en panne

Tableau 20 : Valeurs moyennes des concentration en NOx (µg/m<sup>3</sup>) pour chacune des campagnes d'échantillonnage par méthode active (analyseur en station) et par méthode passive (tube à diffusion)

Nous obtenons par le calcul une valeur moyenne journalière de 26 µg/m<sup>3</sup> pour le 9 février. Nous n'atteignons donc pas les extrêmes fournis sur la période d'échantillonnage (moyenne maximale : 61 µg/m<sup>3</sup>, moyenne minimale : 3 µg/m<sup>3</sup>, cf. Annexe 6). Notre calcul sous-estime légèrement les valeurs des trois capteurs de la ville de Lille (moyenne de 37 µg.m<sup>-3</sup>, cf. Tableau 19) pour la valeur journalière. A titre indicatif, nous avons également effectué la simulation de la période d'échantillonnage (du 03.02 au 17.02) afin de permettre une meilleure comparaison et interprétation des résultats. Cependant, les calculs d'efficacité présentés par la suite ne sont effectués qu'à partir de la simulation du 9 février 1999. Regardons les moyennes sur 14 jours, le Tableau 20 donne pour trois sites de Lille (Lille Faidherbe, Lille Fives et Lille Montebello) les valeurs de 31, 35 et 64 µg/m<sup>3</sup> pour les stations, et de 35, 28 et 16 µg/m<sup>3</sup> pour les tubes à diffusion. Nous trouvons sur cette période une valeur moyenne de 27.6 µg.m<sup>-3</sup>, notre résultat est donc cohérent vis à vis des ces données, il reste compris dans leur gamme de mesure. Toutefois sur le site de Lille Montebello l'écart entre la station et les tubes est très important, les tubes à diffusion sous-estimant de façon conséquente les valeurs des stations. En retirant ce site, notre moyenne est légèrement inférieure aux valeurs des sites de Lille Faidherbe et Fives. En prenant en compte les trois stations, nous remarquons que notre moyenne est plus proche de celle des tubes à diffusion que de celle des stations.

On remarquera de plus, que la valeur du seuil d'alerte (200 µg/m<sup>3</sup> pour le NO<sub>2</sub>) n'est jamais dépassée durant ces quinze jours, le maximum atteint durant cette simulation étant même bien en dessous du seuil (60.3 µg/m<sup>3</sup>).

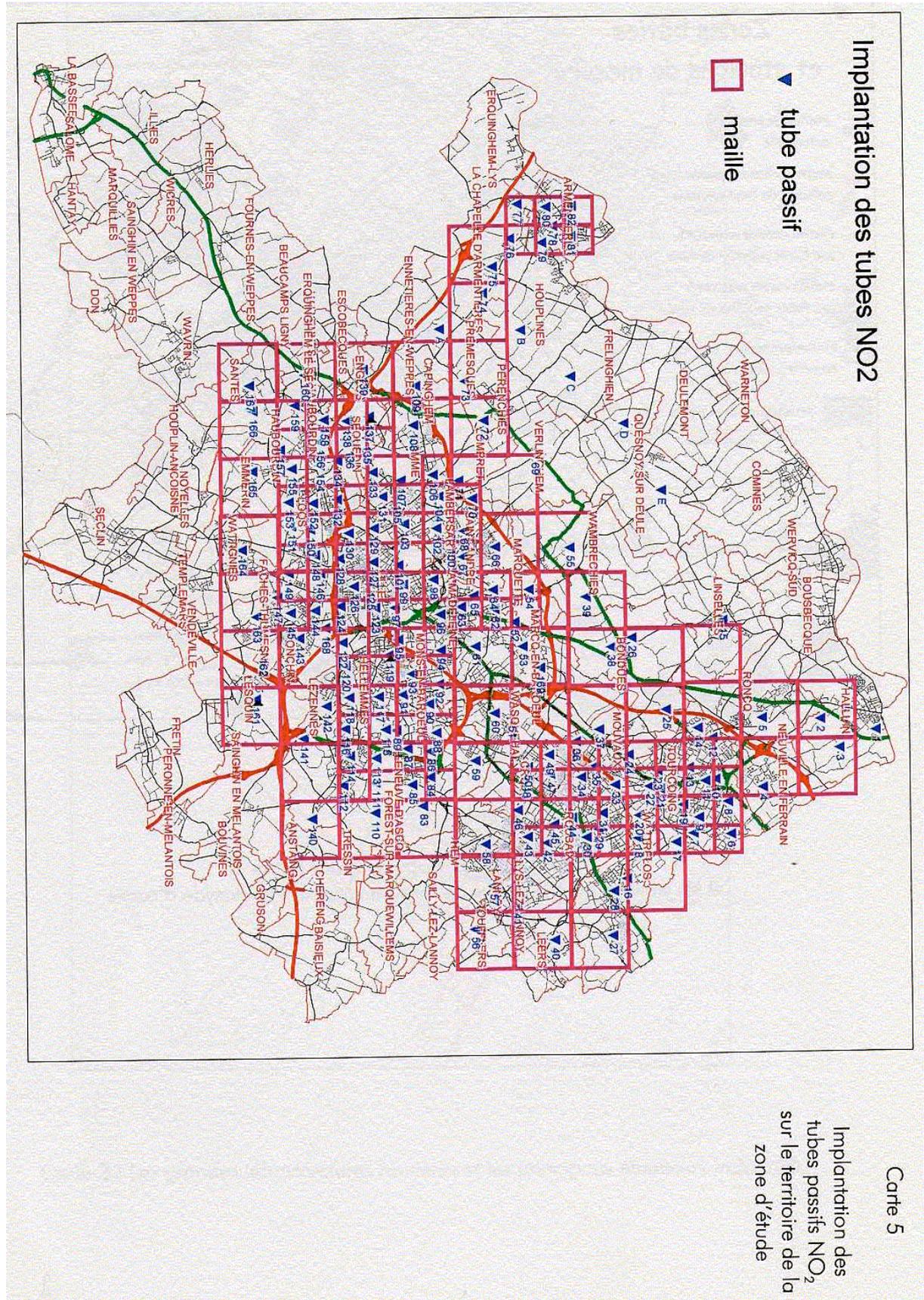


Figure 49 : Position des tubes à diffusion sur la région lilloise

### Résultat d'efficacités du calcul parallèle avec TRANSCHIM pour le cas inerte

Cette étude a été réalisée à la fois sur le cluster 2 et sur illiac8. Les résultats figurent sur la Figure 50. On remarque que la méthode est peu intéressante en inerte, en effet, l'efficacité chute très vite. L'accélération reste du même ordre de grandeur quel que soit le nombre de processeurs. Il n'est donc pas justifié d'utiliser un grand nombre de processeurs. Ceci peut être amélioré si le domaine de calcul devient plus grand ou en augmentant la précision c'est à dire en diminuant la taille des mailles de calcul. Cela augmente la charge de calcul des processeurs et donc améliore l'efficacité. Mais avec les conditions de calcul utilisées ici (environ 30 000 mailles), et qui sont représentatives des analyses d'impact sur une ville, nous constatons que, sans chimie, le gain de temps apporté par la parallélisation n'est pas suffisant pour compenser l'effort et l'investissement exigés par la transformation d'un code séquentiel en parallèle.

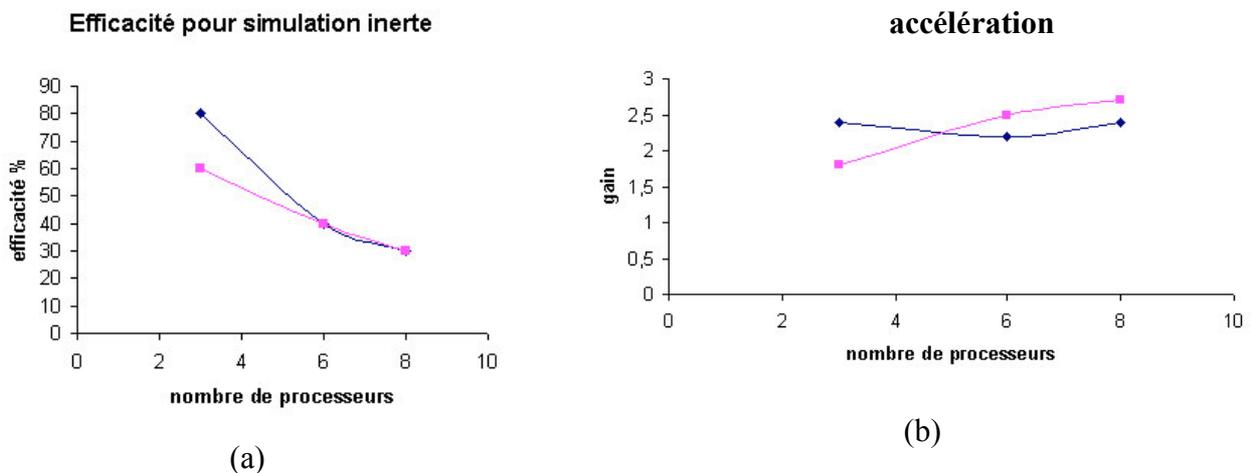


Figure 50 : (a) Efficacité et (b) accélération pour un polluant inerte. En rouge (carré) illiac8, en bleu (losange) cluster 2.

On peut également noter que l'efficacité pour un faible nombre de processeurs (=3) est forte mais n'atteint pas les 90%. Ceci s'explique par les communications effectuées entre les blocs durant le calcul du transport, c'est donc la part de perte d'efficacité due au transport.

## VIII.2. Cas chimique

Les résultats obtenus sur la simulation d'un polluant inerte avec un domaine de taille standard et un nombre de maille d'environ 30000, ne sont pas convaincants quant à l'efficacité obtenue pour le nombre de processeurs maximal possible. Nous avons donc voulu voir si l'ajout du calcul de la chimie, qui apporte une charge supplémentaire de calcul à chaque processeur sans pour autant lui augmenter les communications (car la chimie est une résolution en temps et non en espace), pourrait contrebalancer la perte d'efficacité occasionnée par les communications de la résolution du transport. Pour cela, nous allons procéder à deux simulations une avec une chimie simplifiée (9 espèces + 9 réactions) et l'autre avec une chimie de taille plus classique pouvant être utilisée pour la simulation de la pollution photochimique (62 espèces + 121 réactions).

## VIII.2.1. Cas avec chimie simplifiée

Nous utiliserons dans cette partie la ligne source précédemment simulée au Chapitre 2III.1.7. Pour plus de précision sur ce cas test, le lecteur se reportera à l'Annexe 3.

La Figure 51 montre les concentrations d'ozone et de monoxyde d'azote à 12h et 14h obtenues par les deux approches, parallèle et séquentiel. Les résultats des simulations sont bien équivalents, il n'y a donc pas d'erreurs introduites par la parallélisation. On remarque également le comportement bien différent de la zone urbaine avec un régime de fort NOx et celui de la zone en aval de la ville avec un régime limité en NOx. A 12h et à 14h, le pic de NO est bien marqué au-dessus de la ligne source. Dès 12h, la production d'ozone commence dans les zones en amont et surtout en aval de la ville, due à la dégradation de NO par les Composés Organiques Volatils (COV), cette production générée en aval est plus marquée à 14h car la couche limite atmosphérique a une expansion forte, donc le mélange des espèces est très actif favorisant ainsi la production d'ozone.

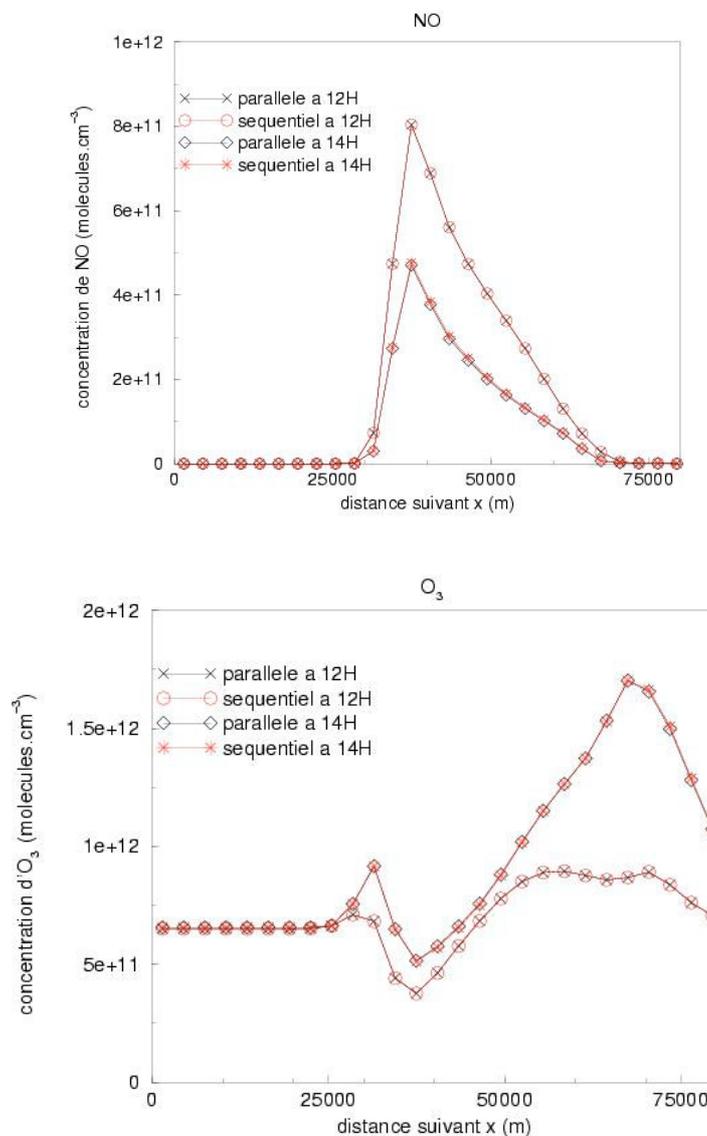


Figure 51 : Concentration de NO et d'O<sub>3</sub> pour la simulation d'une ligne source.

Les simulations ont été faites sur les deux réseaux de PC : le 'cluster 1' et le 'cluster 2'. On remarque tout de suite la perte d'efficacité pour neuf processeurs. Or, ce point n'est pas significatif car le cluster 2 possède initialement 8 PC, une connexion avec une salle annexe permet d'en utiliser plus mais cette connexion ralentit les échanges de données. L'efficacité reste dans l'ensemble stable. On remarque tout de même qu'une chimie simplifiée suffit à compenser les pertes dues aux communications de la partie transport (cf. Figure 52). On remarque que malgré la stagnation de l'efficacité pour le cluster 1, l'accélération continue d'augmenter, ce qui permet de réduire les temps de restitution des résultats.

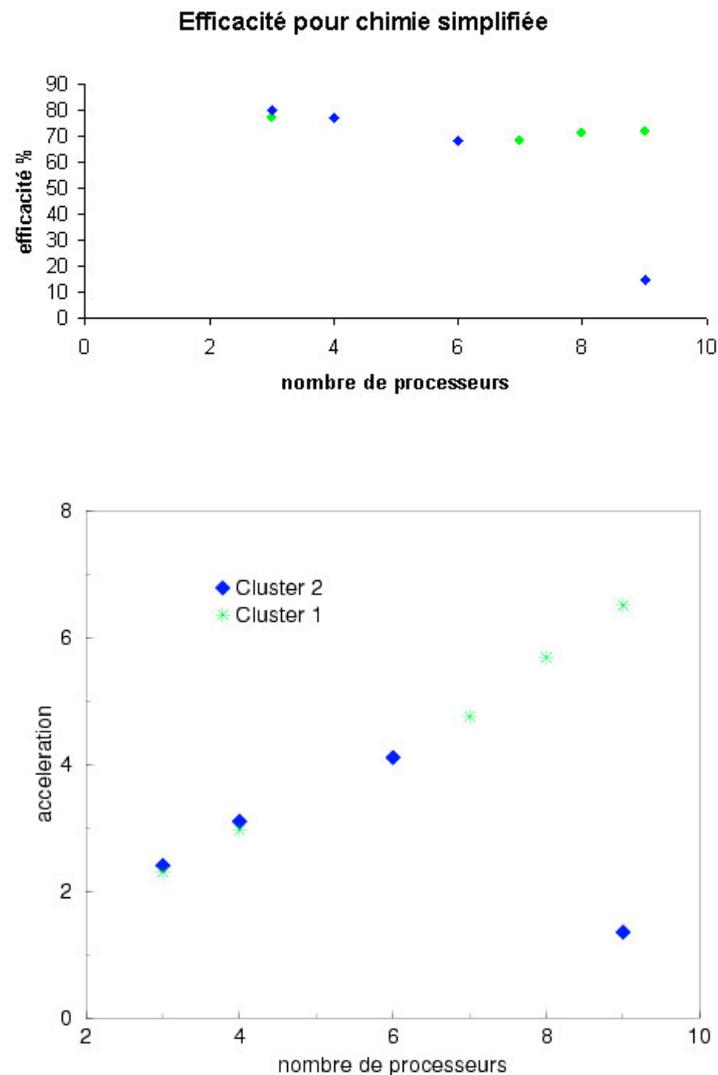


Figure 52 : Efficacité et accélération pour la chimie simplifiée.  
Cluster 2 (losange bleu) et cluster 1 (étoile verte)

### VIII.2.2. Cas avec chimie détaillée

Nous avons vu précédemment qu'une chimie simplifiée suffisait pour que les efficacités restent acceptables. Cependant, nous effectuons un troisième test qui portera cette fois sur la simulation de la pollution urbaine avec une chimie plus détaillée que précédemment typique des mécanismes utilisés pour l'estimation des concentrations d'ozone (cf. Annexe 1). Nous choisissons une ville imaginaire et simplifiée plutôt qu'un cas réel pour faciliter par la suite

une étude paramétrique que nous réaliserons sur la météorologie (cf. paragraphe X), la structure simplifiée de cette simulation permettra ainsi de conclure plus facilement quant aux changements occasionnés par les variations que nous imposerons.

Ce cas correspond à celui qui a été utilisé par Bey (1997 [2]) et par Millard Moreto (2001 [8]), il reproduit une métropole nationale inspirée des dimensions de Paris. Les conditions de calcul sont représentatives d'un cas réel qui a conduit à un épisode de pollution photochimique sur l'île de France, le 11 juin 1995. Une description de ce cas a déjà été fournie précédemment au paragraphe VII 1.3. et sa description complète figure en Annexe 4. Nous utilisons pour cette simulation le mécanisme chimique MoCA2.10a [13], détaillée en Annexe 1, et comportant 62 espèces et 121 réactions.

Bien que cela ne soit pas le premier objectif de ce paragraphe, nous comparerons nos résultats à ceux de la littérature (cf. Tableau 21) afin de vérifier la cohérence des résultats. Ces concentrations sont prises au milieu de la couche mélangée (~500m d'altitude). On constate que les valeurs pour O<sub>3</sub>, NO et NO<sub>2</sub> sont proches. Mais pour NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> les valeurs fournies par TRANSCHIM sont plus fortes que celles de Millard-Moreto, ce qui est probablement dû aux différences sur les concentrations initiales de NMHC.

Espèces	Littérature (ppb)	TRANSCHIM (ppb)	Auteurs
O <sub>3</sub>	53-96 50-185 59-160 30-100 30-138 30-145	128	Millard-Moreto 2001 [8] Prévôt et al. 1997 [76] Luria et al. 1992 [64] Dommen et al. 1995 [34] Meagher et al. 1997 [67] Hass et al. 1997 [41]
NO	? -4 0.5-4	1.27	Millard-Moreto 2001 [8] Staffelbach et al. 1997 [89] et [90]
NO <sub>2</sub>	? -7 2-20 0.5-25	8	Millard-Moreto 2001 [8] Staffelbach et al. 1997 [89] et [90] Dommen et al. 1995 [34]

Tableau 21 : Comparaison des maxima avec la littérature

En ce qui concerne l'évolution dans le temps des espèces, nous nous intéresserons ici essentiellement à celle de l'ozone de façon à nous comparer aux résultats de F. Millard Moreto. Nous procédons à une comparaison des heures caractéristiques de la formation du panache au cours de la journée.

	Millard Moreto	TRANSCHIM
Début de formation d'ozone	10h	11h
Forte titration de l'ozone au-dessus de la zone urbaine et formation du panache en zone rurale	12h	13h
Maximum d'ozone	16h	18h

Tableau 22 : Comparaison des périodes de développement du panache d'ozone avec les résultats de F. Millard Moreto

On constate un début de production en amont de la ville (zone rurale) vers 11h. La titration de l'ozone par les oxydes d'azotes est fortement marquée vers 13h, alors que commence à se former le panache d'ozone (formation d'ozone en zone rurale en aval de la ville). Le panache

d'ozone s'amplifie sur les zones rurales pour atteindre un maximum de 128 ppb vers 18h à 94 km de la périphérie de la ville. De façon générale, un retard dans l'évolution du panache d'ozone est constaté par rapport à l'étude de Millard-Moreto. Ce décalage initialement d'une heure augmente par la suite pour atteindre 2h au moment du maximum.

Les résultats obtenus avec TRANSCHIM étant en concordance avec ceux qui sont disponibles dans la littérature, nous pouvons affirmer que le scénario de la ville synthétique est représentatif d'un cas réel.

Nous utilisons pour cette simulation les deux clusters mis à notre disposition. Toutefois avec le cluster 1, deux simulations différentes de la même ville synthétique ont été faites, une avec le solveur *Twostep à pas de temps variable*, l'autre avec le solveur *Twostep à pas de temps fixe*. Cette différence est importante, car la résolution à pas de temps variable est certes plus précise mais également plus longue et elle ajoute des calculs dans la résolution chimique, ce qui améliore l'efficacité de la parallélisation. Ceci est visible sur la Figure 53, pour un faible nombre de processeurs, l'efficacité est meilleure pour la simulation à pas de temps variable.

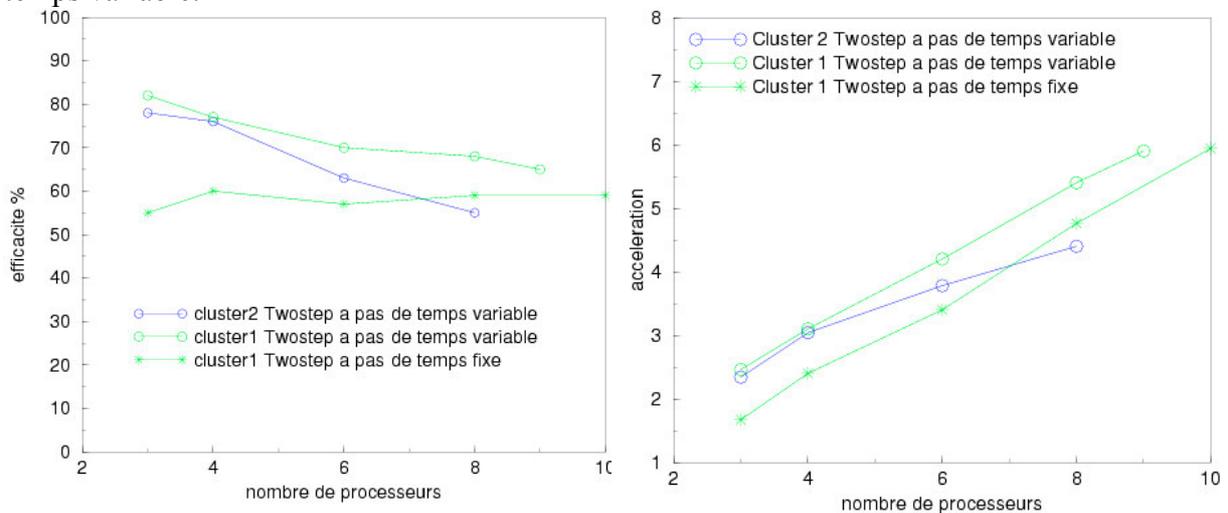


Figure 53 : Efficacité pour la simulation de chimie détaillée.

Les efficacités des trois courbes restent supérieures à 50% dans tous les cas. Ceci montre que pour la simulation de pollution photo-oxydante la chimie apporte une part de calcul non négligeable à chaque processeur et cela permet d'obtenir des efficacités satisfaisantes. Cependant, l'efficacité a tendance à chuter sur des simulations à pas de temps variable et reste stable pour des simulations à pas de temps fixe. On remarque également une petite différence sur les efficacités entre les deux réseaux de PC, en effet, l'efficacité du cluster 2 a tendance à décroître plus rapidement que celle du cluster 1, mais la différence est minime. Par contre, on remarque que l'accélération croît quel que soit le nombre de processeurs, ce qui implique une diminution du temps de restitution des résultats.

## IX. Etude de la répartition de la charge de travail

La répartition de la charge de travail, le «load balancing» (= calcul et communication), est très importante. En effet, si tous les processeurs ont exactement la même charge de travail, alors l'efficacité du programme ne peut pas être améliorée par une redistribution des calculs, par exemple avec une nouvelle décomposition du domaine. Mais, dans la réalité, il est très difficile d'arriver à ce résultat. Le nombre total de mailles ne permet pas toujours de découper

en blocs égaux, et d'un processeur à un autre les communications ne sont pas forcément de même importance (un bloc au bord du domaine communique moins qu'un bloc central, qui a de fait plus de voisins). De plus, la chimie déséquilibre la charge de calcul entre les processeurs. De nombreuses publications existent sur le « load balancing dynamique » (LBD), c'est à dire l'étude de la re-répartition automatique des mailles de calcul d'une boucle d'intégration à une autre, de façon à rééquilibrer le travail sur les différents processeurs (Elbern 1997 [37], Gau et al. 2001 [41], Kumar et al. 1997 [58], Martin et al. 1999 [65], Lee 1999 [60]).

Cette gestion de la répartition de la charge de calcul peut être faite de différentes manières :

- par la décharge de quelques points vers ses voisins. Par exemple, Lee (1999 [60]) rééquilibre la charge de travail en décalant la frontière d'un bloc vers son voisin (décharge d'une bande entière cf. Figure 54), alors que Elbern 1997 [37] communique seulement quelques points,

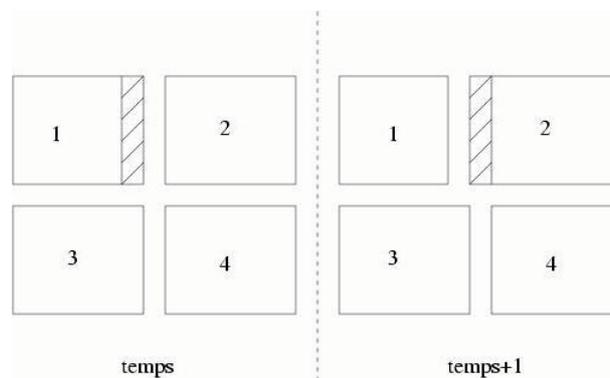


Figure 54 : Décalage d'une frontière pour répartir les charges de calcul

- par la décharge d'une bande au processeur le moins occupé (même si ce n'est pas un voisin cf. Figure 55). Martin et al. (1999 [65]) utilisent ce procédé pour mieux répartir la chimie aqueuse, la partie dynamique du « load balancing » est donc située uniquement sur la résolution de la chimie. Mais cette technique nécessite un processeur maître pour gérer la nouvelle répartition, donc elle utilise beaucoup de communication tous-vers-un et un-vers-tous,

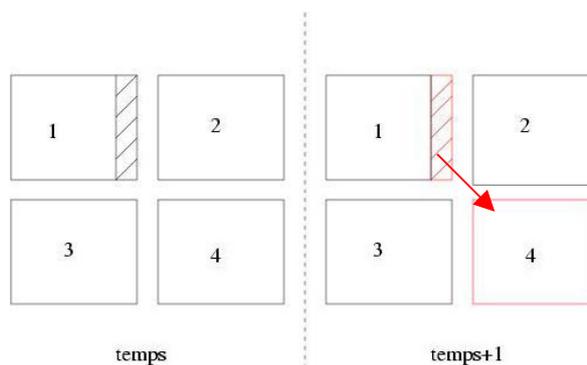


Figure 55 : Décharge d'une bande de mailles vers le processeur le plus rapide

ou encore,

- par la décharge de quelques points à un processeur du même sous domaine (Gau et al. 2001 [41]). Par exemple, sur un maillage à plusieurs niveaux de raffinement, les différents blocs ne peuvent communiquer qu'avec les blocs de même niveau de raffinement. Cette méthode limite les envois mais permet de rééquilibrer plusieurs blocs au même pas de temps.

Avant d'aborder nos choix, nous allons regarder si un rééquilibrage des charges de travail peut être intéressant dans un code tel que TRANSCHIM. Pour cela, nous simulerons la ville simplifiée de Millard-Moreto sur le 'cluster 2', et décalerons les frontières des blocs mailles par mailles pour rééquilibrer manuellement le calcul. Ainsi nous verrons si un découpage optimal existe ou si le découpage a finalement peu d'importance. Bien sûr, ce type d'approche n'est qu'une tentative de « load balancing ». D'une simulation à l'autre, on décale les frontières des blocs vers les blocs voisins de façon à tendre vers un temps de restitution égal entre tous les blocs (cf. Figure 56).

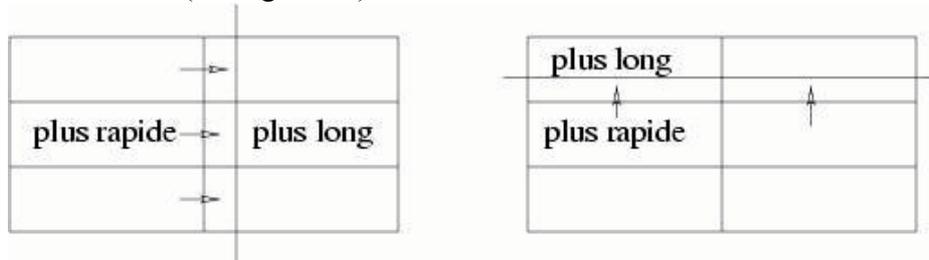


Figure 56 : Répartition des charges de calcul en fonction du temps de restitution des processeurs.

Le test a été fait sur 6 et 8 processeurs (cf. Figure 57) et le tableau suivant montre le nombre de mailles attribué à chaque processeur dans les différentes simulations. Les cas sont classés du moins efficace au plus efficace (gauche à droite).

CAS 1		CAS 2			
6000	5520	5760	5760		
800	7360	7680	7680		
600	5520	5760	5760		
CAS1		CAS2		CAS3	
6240	6240	5280	5280	4800	4800
4320	4320	5280	5280	5760	5760
4320	4320	4800	4800	4800	4800
4320	4320	384	3840	3840	3840

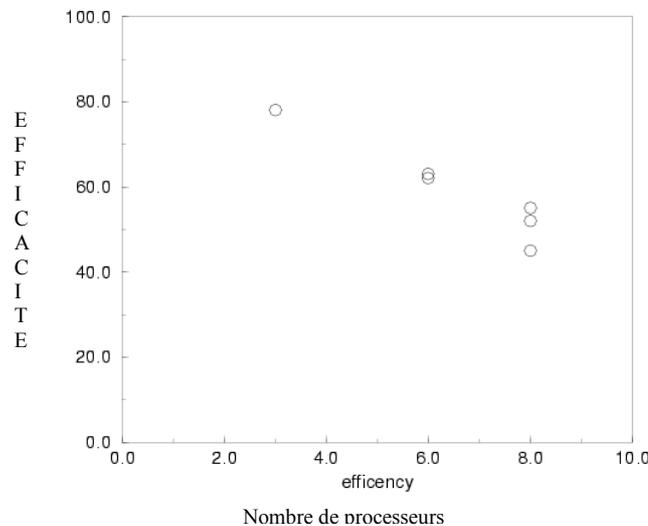


Figure 57 : Etude du load balancing. Influence du nombre de points par bloc.

On constate sur la Figure 57 que le décalage de frontières ne change pas grand chose sur 6 processeurs et prend de l'importance pour 8 processeurs. Pour ce dernier cas, on voit que pour quelques mailles de décalage l'écart apporté à l'efficacité est tout de même non négligeable pour un nombre de processeurs élevé. Ce qui permet d'espérer une nette amélioration dans la rapidité de restitution des résultats si on utilise un LBD. Il reste maintenant à créer une méthode de LBD adapté au programme.

Faut-il appliquer la redistribution dynamique à l'intégration complète (transport + chimie) ou seulement à une partie ? On sait que pour la pollution photo-oxydante, la chimie nécessite un temps important pour sa résolution. Ce point est montré dans le paragraphe suivant.

### IX.1. Importance de la chimie

La Figure 58 montre le pourcentage de temps passé dans la boucle d'incrémentation temporelle : dans la partie transport et dans la partie chimique. Les trois cas présentés sont calculés sur la ville simplifiée de Millard Moreto avec le solveur Twostep à pas de temps fixé (cas 1 : dtch=15s, cas 2 : dtch=30s et cas 3 : dtch=60s) et pour 3 itérations de Gauss Seidel. On remarque tout de suite la prédominance de la chimie. Pour des simulations avec un pas de temps variable la partie chimique représentera une part plus importante. La chimie représente donc de 60% à 90% en fonction de la taille du pas de temps choisi.

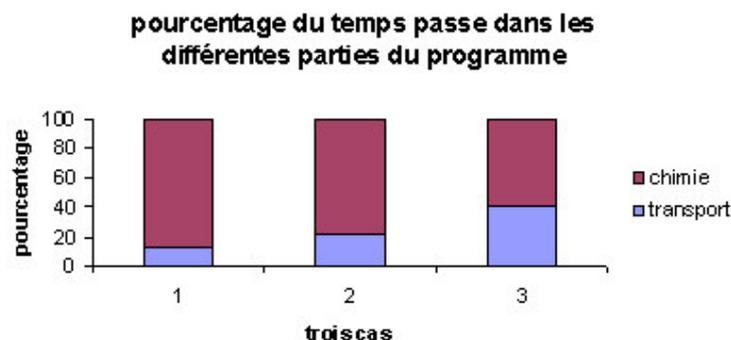


Figure 58 : Temps passé dans les parties transport et chimie

Cette importance de la chimie nous fait pencher en faveur de l'option de Martin et al. (1999 [65]), et nous ne rendons dynamique que la partie chimique. C'est en effet dans cette partie qui faut rattraper le temps perdu par les communications occasionnées dans la partie transport. On voit clairement que plus le pas de temps chimique sera petit plus les communications du transport représenteront un faible pourcentage du temps total, cependant prendre un pas de temps chimique petit augmente la charge de calcul.

### IX.2. Méthode de load balancing dynamique

Ce travail doit être vu comme une tentative d'élaboration d'une méthode de redistribution des mailles. Comme le processeur le plus lent n'est pas obligé de côtoyer le processeur le plus rapide, nous optons pour des communications directes entre ces deux processeurs. Ceci permet de rééquilibrer plus rapidement la charge par rapport au cas d'une répartition entre voisins. En effet, rééquilibrer vers ses voisins mène à une répartition plus équitable mais qui se fait en plusieurs étapes (cf. Figure 59).

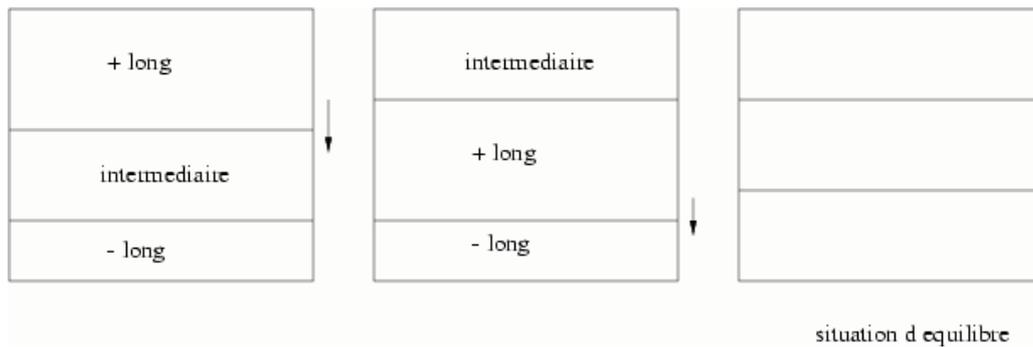


Figure 59 : Rééquilibrage en plusieurs étapes dans le cas d'une transmission de données uniquement de voisin à voisin.

Transférer des mailles du processeur le plus lent au processeur le plus rapide quel que soit la localisation des deux processeurs présente un désavantage : la déclaration de la taille des tableaux. Ne connaissant pas à l'avance les processeurs qui seront mis en cause, tous les processeurs doivent posséder des tableaux ayant la taille totale du domaine, et non plus de la taille de leur bloc plus quelques mailles de communication. Pour éviter une place mémoire trop importante une solution est de reprendre, pour les variables de la chimie, les tableaux utilisés pour l'initialisation.

Maintenant il nous faut trouver la meilleure méthode de répartition des charges, décalage d'une frontière ou de quelques points. Le décalage d'un nombre fixe de points (une frontière) peut mener à des situations de « yo-yo ». C'est à dire que la situation d'équilibre existe pour un nombre de mailles égal à la moitié du nombre de mailles communiquées. Pour essayer d'atteindre cet équilibre, les processeurs ne vont pas cesser de se transférer les données de la frontière (cf. Figure 60). Pour éviter cela, deux solutions sont possibles, ne communiquer que le nombre de mailles nécessaires ou limiter le nombre de re-découpages. Nous avons opté pour la deuxième solution. Nous communiquons des frontières et nous ne le faisons qu'une fois durant l'intégration chimique.

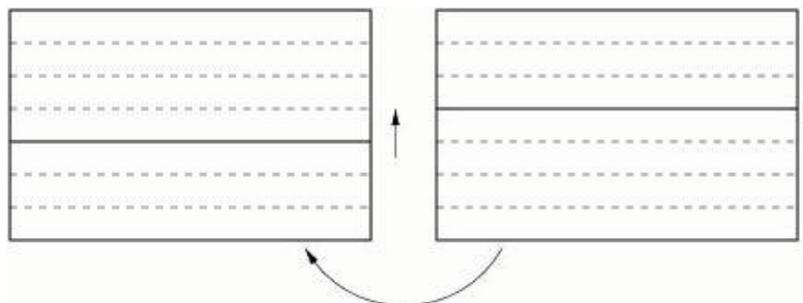


Figure 60 : Equilibre impossible - situations « yo-yo »

### IX.3. Résultats

Nous reprenons, pour faire nos tests, la simulation de la ligne source avec une chimie simplifiée (cf. VIII.2.1). Nous choisissons ce cas test simple, car la chimie est répartie de la même façon sur tous les processeurs lors d'un découpage en lignes perpendiculaires à la source d'émission, ceci permet une interprétation plus aisée des résultats. Les simulations seront faites avec un faible nombre de processeurs (trois) afin de pouvoir créer un décalage important.

Dans un premier temps, nous avons réalisé une très faible inégalité dans la répartition des mailles sur les trois processeurs, c'est à dire que deux processeurs ont reçu 18 mailles suivant y et le troisième 19). Il existe donc un faible déséquilibre entre les blocs dès le début, nous avons testé si le LBD choisi permet de rétablir un équilibre de travail entre les blocs.

Numéro de bloc	Nombre de mailles (i,j,k)	Temps de calcul (s) avec LBD	Temps de calcul (s) sans LBD
3	54*18*20	8308	8165
2	54*19*20	8617	8650
1	54*18*20	8220	8191

On constate sur le tableau ci-dessus que le gain est inexistant, le load balancing dynamique sera donc valable uniquement pour re-répartir les charges de travail que la chimie provoquera, et non pas pour rattraper d'éventuels déséquilibres dus au découpage initial.

On a créé ensuite un déséquilibre plus grand dans la répartition des mailles sur les trois processeurs, il est représenté dans le tableau ci-dessous. Un tel déséquilibre représente un cas où la chimie ne se répartit pas de façon égale sur les différents processeurs.

Numéro de bloc	Nombre de mailles (i,j,k)	Temps de calcul (s) avec LBD	Temps de calcul (s) sans LBD
3	54*5*20	7608	2788
2	54*32*20	9465	14190
1	54*18*20	8256	8268

On remarque que le LBD a de l'effet, puisque le bloc 2 a un temps de calcul qui est réduit de façon importante. Le LBD ne permet pas d'avoir une répartition parfaitement équilibrée, mais il réduit considérablement les écarts, par exemple entre le processeur intermédiaire et le plus lent il y avait environ 6000s, maintenant l'écart est d'environ 1200s. Sur cet exemple, le processeur le plus long côtoie le processeur le plus rapide. Si ça n'était pas le cas, l'effet du LBD ne serait pas changé car la répartition se fait directement du processeur le plus long vers le processeur le plus rapide.

## X. Etude paramétrique sur une ville simplifiée

Comme nous venons de le voir, la parallélisation permet de gagner beaucoup de temps de calcul. Cela permet soit de faire des calculs sur de longues périodes (plusieurs mois ou plusieurs années), soit de répéter de façon intensive des calculs comme c'est le cas dans les analyses de sensibilité ou paramétrique. C'est dans cette seconde optique que nous avons réalisé le travail présenté dans ce paragraphe, à savoir une étude paramétrique sur la météorologie. Nous avons fait varier les paramètres météorologiques un par un à partir d'un cas de base pour étudier l'impact de ces paramètres sur les concentrations d'ozone. Pour cela, nous avons repris la simulation de la ville simplifiée de Bey et Millard Moreto (détaillée dans Chapitre 3 VIII.2.2). Nous reprenons ce scénario pour sa simplicité, ce qui permettra une analyse plus aisée des conséquences des changements météorologiques que nous avons imposés. En effet, cette simulation se prête bien à une étude de sensibilité car les vents sont unidirectionnels, les émissions sont injectées au sol en trois zones de d'intensité croissante encadrées les unes dans les autres et les différentes grandeurs météorologiques sont uniformes sur l'horizontal. Frédérique Millard Moreto (2001 [8]) a également fait une étude

paramétrique à partir de cette ville, elle a regardé l'évolution des valeurs de transition des indicateurs photochimiques de Sillman (1995 [82]) pour des vitesses de vent faibles, moyennes et fortes, et pour des températures de  $\pm 10^\circ\text{C}$  par rapport à un cas de base.

Dans notre étude, nous faisons varier la température, l'humidité, et la vitesse de vent, nous regardons également l'impact de la variation des coefficients de diffusion. Nous essayons de prendre des variations qui nous semblent réalistes, cependant les valeurs extrêmes sont volontairement exagérées afin de mettre en évidence les tendances des variations de l'ozone en fonction des paramètres. Les résultats sont récapitulés dans le tableau du paragraphe X.5.

### X.1. Influence de la température

Il a déjà été montré qu'une augmentation de la température provoque un accroissement du maximum d'ozone (Millard Moreto 2001 [8], Sillman et al. 1990 [83]). Or, on peut constater que durant le mois de septembre 1999 (cf. Chapitre 4), la température présente deux paliers distincts d'environ  $7^\circ\text{C}$  d'écart, ce qui a entraîné une baisse des concentrations d'ozone sur les capteurs de l'île de France (d'environ 15 ppb). Nous avons essayé de reproduire cette baisse de concentration en diminuant la température de  $10^\circ\text{C}$  au maximum.

La chute de température entraîne bien une chute du maximum de la concentration en ozone d'environ 11% en prenant comme référence le cas de base, soit pour notre simulation une baisse de  $3.5 \times 10^{11}$  molécules. $\text{cm}^{-3}$  ou 14.2 ppb (cf. Figure 61). Nos calculs montrent qualitativement la même sensibilité de la concentration d'ozone à la température, mais en appliquant une chute de température plus importante que ce qui est arrivé en septembre 1999. Le problème est que, pour le mois de septembre 1999, plusieurs paramètres et pas seulement la température peuvent être la cause de cette diminution de la concentration. Afin de quantifier l'impact de la seule baisse de température sur l'ozone nous avons comparé notre analyse de sensibilité à d'autres analyses de la littérature. Sillman et al. 1990 [83] ont fait une étude sur les maxima d'ozone en fonction de la température en zone urbaine et en zone rurale. Ils montrent que sur le pic d'ozone une variation de  $5^\circ\text{C}$  provoque une hausse de la concentration d'ozone de l'ordre de 15 ppb, ce qui correspond au double de notre résultat, qui est reporté sur la Figure 61. Par contre en milieu rural, cette hausse est moins marquée pour  $5^\circ\text{C}$  la concentration d'ozone augmente de 8 ppb, ce qui correspond plus à notre valeur. Millard Moreto (2001 [8]) montre que pour une variation de  $10^\circ\text{C}$ , le maximum de concentration d'ozone varie de 10 ppb. Notre valeur se situe donc entre celles de F. Millard Moreto et celle de Sillman et al.. Une moyenne des valeurs donne pour une baisse de  $10^\circ\text{C}$  une variation de 18 ppb sur le maximum d'ozone. Même si toutes les valeurs rencontrées ne donnent pas le même ordre de grandeur, notamment pour Sillman et al. qui présentent une valeur fortement supérieure, on note que les concentrations d'ozone sont très sensibles à une variation de la température et que dans tous les cas les variations de concentration ne sont pas négligeables.

Nous pouvons également observer (cf. paragraphe X.5) que ce changement météorologique n'influence pas l'heure d'apparition du maximum et que l'évolution journalière n'a pas été changée.

La Figure 61 suggère une dépendance linéaire du maximum d'ozone en fonction de la température. Ceci est expliqué de la façon suivante. Les variations de température sont faibles ( $10^\circ\text{C}$ ), donc les variations des exponentielles des lois d'Arrhenius qui contrôlent la cinétique

de formation de l'ozone sont quasiment linéaires en fonction de la température. Si l'influence de la température est sensible uniquement sur la chimie, il est logique d'observer une certaine linéarité entre les variations de température et les variations de concentration d'ozone.

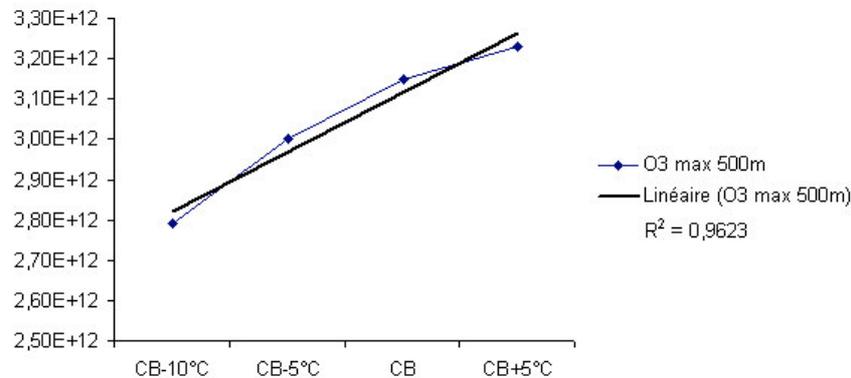


Figure 61 : Evolution du maximum d'ozone (molécules.cm<sup>-3</sup>) en fonction de la température. L'axe des abscisses est gradué en fonction du cas de base (CB).

Nous nous sommes aussi intéressés au critère sanitaire de l'AOT40 (Accumulated dose Over a Threshold of 40 ppb). Il représente la somme des différences entre les moyennes d'ozone pour toutes les heures (en ppb) et 40 ppb quand la concentration excède 40 ppb pendant le jour. Un dépassement de 3000 ppb.h sur trois mois réduit les rendements des récoltes, et un dépassement de 10000 ppb.h sur six mois endommage les forêts. Nous avons calculé les AOT40 en sommant sur tout le domaine les concentrations dépassant 40 ppb sur la période ensoleillée, puis nous ramenons cette valeur à la valeur pour une seule maille pour une heure. La Figure 62 représente les variations de l'AOT40 en fonction de la température. La même tendance linéaire se retrouve, on peut donc conclure qu'un changement de température (d'une dizaine de degré maximum) induit une augmentation (ou diminution) des concentrations (ou des AOT) directement proportionnelle à la température.

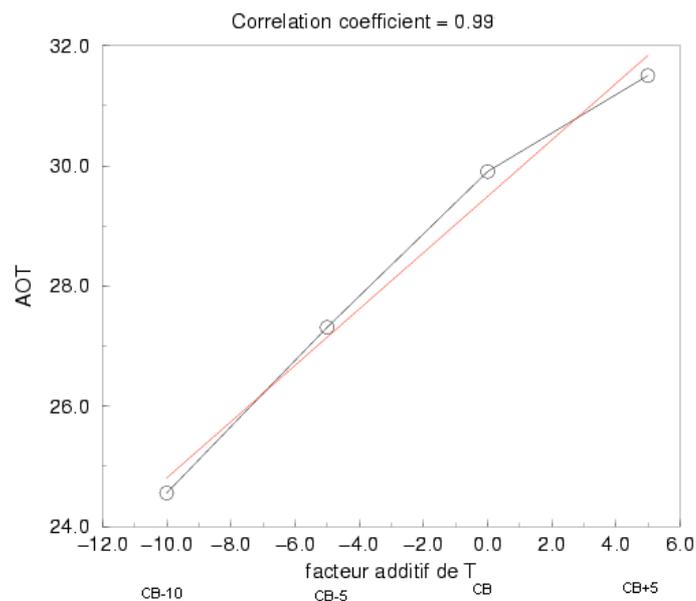


Figure 62 : Variation des AOT40 (ppb) en fonction de la température. En rouge la régression linéaire, le coefficient de corrélation est indiqué au-dessus de la figure.

## X.2. Influence de l'humidité relative

On ne constate pas de changements significatifs de la concentration (moins de 1% du cas de base), de l'heure ou de la localisation du maximum d'ozone quand l'humidité relative varie de 60% à 80%. L'humidité entre en compte dans certaines réactions chimiques qui ne sont apparemment pas les réactions majoritaires dans ce cas de figure.

## X.3. Influence des coefficients de diffusion

La Figure 63 représente les variations de l'AOT40 en fonction de la valeur du coefficient de diffusion vertical. Cette valeur correspond à celle au sol à six heures du matin. On note peu de changement par rapport au cas de base en comparaison aux variations observées pour la température. Si l'écart est réduit par rapport au cas de base une différence apparaît, mais elle reste limitée : 0.5 ppb (cf. Figure 63 où l'échelle de la courbe est identique au cas précédent). Pour des valeurs plus fortes de diffusion un palier semble se créer avec une très légère baisse. L'AOT40 variant peu en fonction de la valeur du coefficient de dispersion, cela veut dire que sur l'ensemble du domaine les concentrations dépassant 40 ppb ne varient pas vraiment. La concentration ne varie pas beaucoup car les espèces sont déjà bien dispersées, le mélange des espèces réactives étant optimum on ne peut pas augmenter l'activité chimique en augmentant la dispersion. Pourtant on note (cf. Tableau 23) que le maximum d'ozone est réduit pour la simulation la plus extrême par rapport au cas de base (KZ\*10). Cela est un peu en contradiction avec ce que nous observons sur l'AOT40, et nous n'avons pas d'explication à l'heure actuelle, on peut remarquer cependant que cette dernière simulation est la moins réaliste car la plus éloignée du cas réel

En ce qui concerne la localisation et l'heure d'apparition du maximum de concentration peu de différences sont constatées sur l'ozone (1/2 heure de décalage et une variation de deux mailles au maximum). Par contre pour NO<sub>2</sub>, l'apparition du maximum a changé d'environ une heure pour une réduction de moitié du coefficient de diffusion par rapport au cas de base.

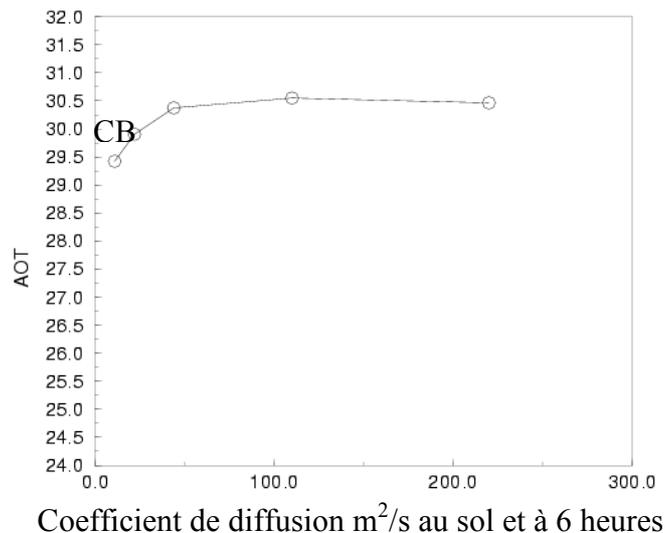


Figure 63 : Variation des AOT40 (ppb) en fonction de la valeur du coefficient de diffusion vertical. Le cas de base est repéré par CB.

#### X.4. Influence de la vitesse de vent

Nous rappelons que cette étude de l'influence du vent est simplifiée, car la simulation ne permet qu'une variation de l'intensité du vent et pas de la direction. Or, on sait que des vents tourbillonnants engendrent des zones de stagnations des polluants et donc de fortes concentrations. En effet, il est déjà connu, qu'en fonction de l'intensité du vent, la répartition des polluants n'est pas la même (Moussiopoulos et al. 1995 [70]). De faibles vitesses de vent entraînent la stagnation des émissions, lorsque celles-ci se produisent au-dessus d'une ville la titration de l'ozone par le monoxyde de d'azote est favorisée, alors que de fortes vitesses de vent favorisent le brassage des espèces sur des domaines plus grands, la limite entre les zones où l'ozone est en régime limité par les NOx (loin des sources) et celui où il est en régime limité par les COV (près des sources) est donc déplacée.

La Figure 64 montre la variation des AOT40 en fonction de la vitesse du vent au sol à 6h du matin. Une diminution sensible des concentrations cumulées pour une augmentation de la vitesse du vent est constatée. Cependant la variation est moins marquée qu'avec la température. Ce résultat était attendu car, le vent étant plus fort, les polluants sont chassés plus rapidement en dehors du domaine d'étude et ont par conséquent moins de temps pour créer de l'ozone. Les variations de la force du vent modifient les positions et l'heure d'apparition du maximum d'ozone, plus le vent est fort plus le pic se produit loin de la ville et tôt dans l'après midi (16h30 au lieu de 18h). Cependant, la valeur de la vitesse du vent la plus forte de cette étude (10 m/s) n'est pas très réaliste, elle ne sert qu'à estimer si les concentrations continuent à chuter ou finissent par stagner. Augmenter la valeur de l'intensité de façon trop importante entraînerait les polluants en dehors du domaine d'étude. On peut déjà remarquer que pour les deux derniers points, le maximum se trouve très proche de la frontière du domaine.

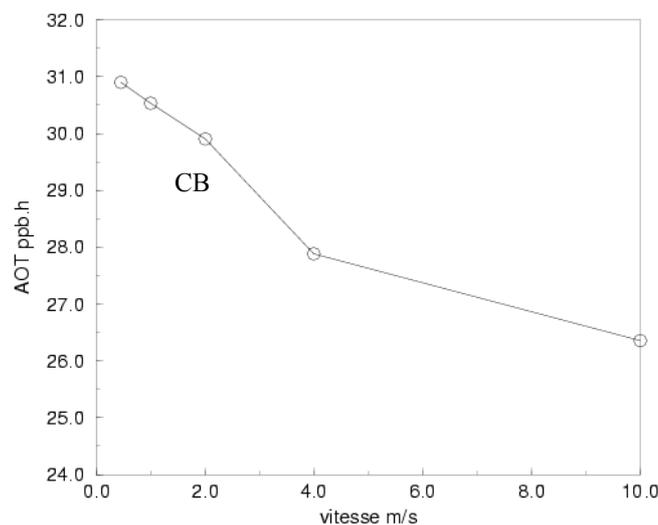


Figure 64 : AOT40 en fonction de la vitesse du vent au sol à 6h

## X.5. Récapitulatif

Le Tableau 23 montre les valeurs des maxima de concentrations (valeur en moléc./cm<sup>3</sup>) pour l’ozone, le monoxyde et le dioxyde d’azote, ainsi que leur localisation en fonction de leur numéro de maille suivant l’horizontale pour une altitude de 500m et l’heure (en seconde) à laquelle ils se sont produits.

	<b>T-10°C</b>	<b>T-5°C</b>	<b>CB</b>	<b>T+5°C</b>
<b>NO max 500m</b>				
<i>Valeur</i>	3.93 <sup>E</sup> 10	3.52 <sup>E</sup> 10	3.14 <sup>E</sup> 10	2.80 <sup>E</sup> 10
<i>Localisation</i>	(14,21)	(14,21)	(14,21)	(14,21)
<i>Heure</i>	28260	27900	27900	27360
<b>O<sub>3</sub> max 500m</b>				
<i>Valeur</i>	2.79 <sup>E</sup> 12	2.98 <sup>E</sup> 12	3.14 <sup>E</sup> 12	3.21 <sup>E</sup> 12
<i>Localisation</i>	(30,21)	(33,21)	(33,21)	(31,21)
<i>Heure</i>	65700	65700	65250	63900
<b>NO<sub>2</sub> max 500m</b>				
<i>Valeur</i>	1.95 <sup>E</sup> 11	1.97 <sup>E</sup> 11	1.99 <sup>E</sup> 11	2.03 <sup>E</sup> 11
<i>Localisation</i>	(14,21)	(14,21)	(14,11)	(14,21)
<i>Heure</i>	25200	25200	25200	25200

	<b>KZ*10</b>	<b>KZ*5</b>	<b>KZ*2</b>	<b>KZ/2</b>
<b>NO max 500m</b>				
<i>Valeur</i>	2.97 <sup>E</sup> 10	2.92 <sup>E</sup> 10	2.97 <sup>E</sup> 10	3.38 <sup>E</sup> 10
<i>Localisation</i>	(14,21)	(14,21)	(14,21)	(15,21)
<i>Heure</i>	27930	27750	27360	27900
<b>O<sub>3</sub> max 500m</b>				
<i>Valeur</i>	3.06 <sup>E</sup> 12	3.12 <sup>E</sup> 12	3.15 <sup>E</sup> 12	3.13 <sup>E</sup> 12
<i>Localisation</i>	(31,21)	(32,21)	(33,21)	(33,21)
<i>Heure</i>	63460	63900	64800	65250
<b>NO<sub>2</sub> max 500m</b>				
<i>Valeur</i>	1.84 <sup>E</sup> 11	1.87 <sup>E</sup> 11	1.92 <sup>E</sup> 11	2.14 <sup>E</sup> 11
<i>Localisation</i>	(14,21)	(14,21)	(14,21)	(15,21)
<i>Heure</i>	25270	25200	25200	21600

	<b>U*5</b>	<b>U*2</b>	<b>U/2</b>	<b>U/5</b>	<b>HU +20%</b>
<b>NO max 500m</b>					
<i>Valeur</i>	1.25 <sup>E</sup> 10	2.03 <sup>E</sup> 10	5.25 <sup>E</sup> 10	5.25 <sup>E</sup> 10	3.12 <sup>E</sup> 10
<i>Localisation</i>	(16,21)	(15,21)	(14,21)	(14,21)	(14,21)
<i>Heure</i>	28740	28620	27000	27000	27900
<b>O<sub>3</sub> max 500m</b>					
<i>Valeur</i>	2.22 <sup>E</sup> 12	2.65 <sup>E</sup> 12	3.88 <sup>E</sup> 12	3.88 <sup>E</sup> 12	3.11 <sup>E</sup> 12
<i>Localisation</i>	(47,21)	(47,21)	(21,21)	(21,21)	(33,21)
<i>Heure</i>	59380	63230	64800	64800	65700
<b>NO<sub>2</sub> max 500m</b>					
<i>Valeur</i>	8.44 <sup>E</sup> 11	1.33 <sup>E</sup> 11	3.31 <sup>E</sup> 11	3.31 <sup>E</sup> 11	1.98 <sup>E</sup> 11
<i>Localisation</i>	(17,21)	(15,21)	(14,21)	(14,21)	(14,21)
<i>Heure</i>	23520	25380	25920	25920	25200

Tableau 23 : Récapitulatif des maxima pour les différentes simulations

La variation des AOT40 confirme la tendance constatée avec les maxima (cf. Tableau 23). En effet, peu de différences sont constatées avec les variations du coefficient de diffusion ou d'humidité, seul les variations de température ou du vent ont une influence notable sur les valeurs des maxima.

	<b>T+5</b>	<b>CB</b>	<b>T-5</b>	<b>T-10</b>
<b>AOT40 (ppb.h)</b>	31.5	29.9	27.3	24.6

	<b>KZ/2</b>	<b>KZ*2</b>	<b>KZ*5</b>	<b>KZ*10</b>
<b>AOT40 (ppb.h)</b>	29.4	30.4	30.6	30.5

	<b>U*5</b>	<b>U*2</b>	<b>U/2</b>	<b>U/5</b>
<b>AOT40 (ppb.h)</b>	26.4	27.9	30.5	30.9

Tableau 24 : Variation des AOT40 en fonction des différents cas de simulation.

Pour évaluer quel paramètre est le plus influent pour l'AOT40 sur l'ensemble du domaine, nous avons tracé pour chaque paramètre de l'étude la pente observée pour les deux simulations encadrant le cas de base, nous ne prenons pas les cas extrêmes car ils sont moins représentatifs de la réalité. Pour permettre la comparaison entre les pentes obtenues nous les rendons sans dimension en les divisant les valeurs du cas de base (cf. Figure 65).

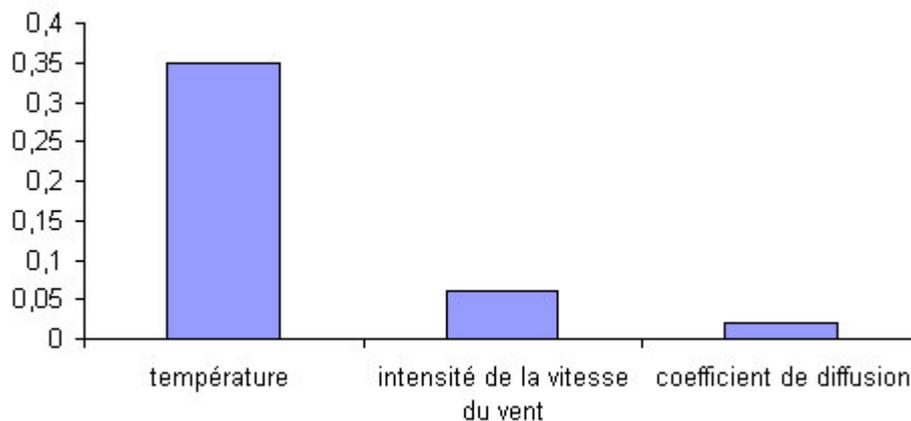


Figure 65 : Influence des paramètres météorologiques pour de faibles changements

On constate que la température a l'influence la plus marquée sur les OAT40, ensuite c'est la vitesse du vent et enfin que les coefficients de diffusion n'ont pas d'influences notables.

## XI. Conclusion

Pour clore ce chapitre, nous pouvons noter que la parallélisation d'un code permet de réduire les temps de calcul de façon considérable, même avec des efficacités de l'ordre de 60%. L'investissement à faire au niveau de la programmation reste intéressant au vu du gain de temps obtenu sur les calculs. Cet investissement est d'ailleurs variable en fonction de la complexité du programme. La réduction de temps obtenue prend toute sa valeur pour des simulations sur de longues périodes (ce qui sera fait dans les simulations complètes du projet City Delta cf. Chapitre 4). Il est vrai que pour des simulations sur des périodes plus courtes le

gain, comme quelques jours par exemple, l'avantage de ce gain est plus limité car le temps nécessaire pour obtenir les résultats reste raisonnable au vu de la puissance actuelle des machines. Cependant, toutes simulations faites avec des modules supplémentaires de calcul peuvent obtenir un avantage plus important du calcul parallèle. Nous pensons par exemple à des simulations où il est également nécessaire de calculer l'écoulement, où il faudrait coupler sur plusieurs jours un module de calcul de la météorologie et le module de chimie-transport des polluants.

L'étude paramétrique a permis de montrer quels paramètres météorologiques ont de l'influence sur les concentrations d'ozone, on retiendra que les deux paramètres majeurs sont l'intensité du vent et la température, avec pour la température une influence quasi-linéaire sur un domaine de variation raisonnable (de l'ordre de la dizaine de degrés). Nous utiliserons ces résultats pour la mise en place de la méthode des scénarii épisodiques qui sera exposée dans le chapitre suivant.



# Chapitre 4 :

## Simulations à long terme

### le projet CITY DELTA

« Changer d'air, c'est salubre »  
J.P. Jeunet 'Amélie Poulain'

#### I. Le projet CITY DELTA

Le projet CITY DELTA s'inscrit dans le programme européen Clean Air For Europe (CAFE) comme un exercice d'inter-comparaison des modèles de pollution atmosphérique. Ce projet est conduit par le JRC-IES, en collaboration avec EMEP, IIASA et EUROTRAC. Il a pour but d'étudier les changements de la qualité de l'air urbain en réponse à des réductions d'émission. Cette étude concerne les niveaux ambiants de particules et d'ozone sur de grandes périodes. Pour les particules, elle est réalisée sur tous les jours de l'année, alors que pour l'ozone, l'analyse est limitée à une demi année (printemps – été : d'avril à septembre). Ces études sont réalisées grâce à l'utilisation de plusieurs modèles de transport et chimie, ce qui permet de comparer les résultats et d'analyser les potentialités de la modélisation pour l'analyse de la qualité de l'air en zone urbaine. Le projet CITY DELTA a pour finalité d'évaluer les dangers pour la santé et le milieu naturel d'une exposition à long terme à ces polluants.

Pour l'ozone, des relations entre l'ampleur des dommages sur la végétation et les AOT40<sup>2</sup> (critère sanitaire à une exposition à long terme) existent (Heck et al. 1982 [44], Coe et al. 1995 [26]). Ils dénotent de l'impact sur la végétation. Pour les impacts sur la santé, des seuils de concentrations à une exposition à court terme existent (cf. Tableau 2 page 10), mais il n'en existe pas vraiment en ce qui concerne une exposition à long terme. L'analyse des valeurs moyennes sera donc privilégiée afin d'estimer le taux moyen d'exposition. Pour les particules aucun seuil, ni à court terme ni à long terme n'est pour le moment clairement défini.

Le projet CITY DELTA ne s'intéresse qu'aux concentrations de fond. En effet, il a déjà été remarqué que les épisodes de pics d'ozone sont localisés sur de petites périodes (comme quelques jours extrêmes d'été), leur étude n'est pas ici prioritaire (Kuebler et al. 2001 [56]). De telles situations extrêmes sont des cas rares localisés en temps et en espace, par conséquent un nombre restreint de personnes est concerné, alors que le problème dû à la

---

<sup>2</sup> les concentrations horaires en ozone au-dessus de 40 ppb sont cumulées au cours d'une période de trois ou six mois. Un dépassement de 3000 ppb.h sur trois mois réduit les rendements des récoltes, et un dépassement de 10000 ppb.h sur six mois endommage les forêts.

situation générale d'exposition « modérément haute » sur une longue période concerne des zones beaucoup plus larges et donc beaucoup plus de personnes.

Le projet est conduit pour un certain nombre de villes européennes avec des différences distinctes pour les conditions climatiques (par exemple, l'Europe nordique et méridionale), la proximité de la mer, des différences dans les densités d'émission. Les considérations pratiques, comme la disponibilité des modèles appropriés, les inventaires d'émission pour les polluants gazeux et particulaires, l'information météorologique suffisante, et les données de surveillance ont permis de retenir huit villes (cf. Figure 66) : Berlin, Copenhague, Katowice, Londres, Marseille, Milan, Paris et Prague.

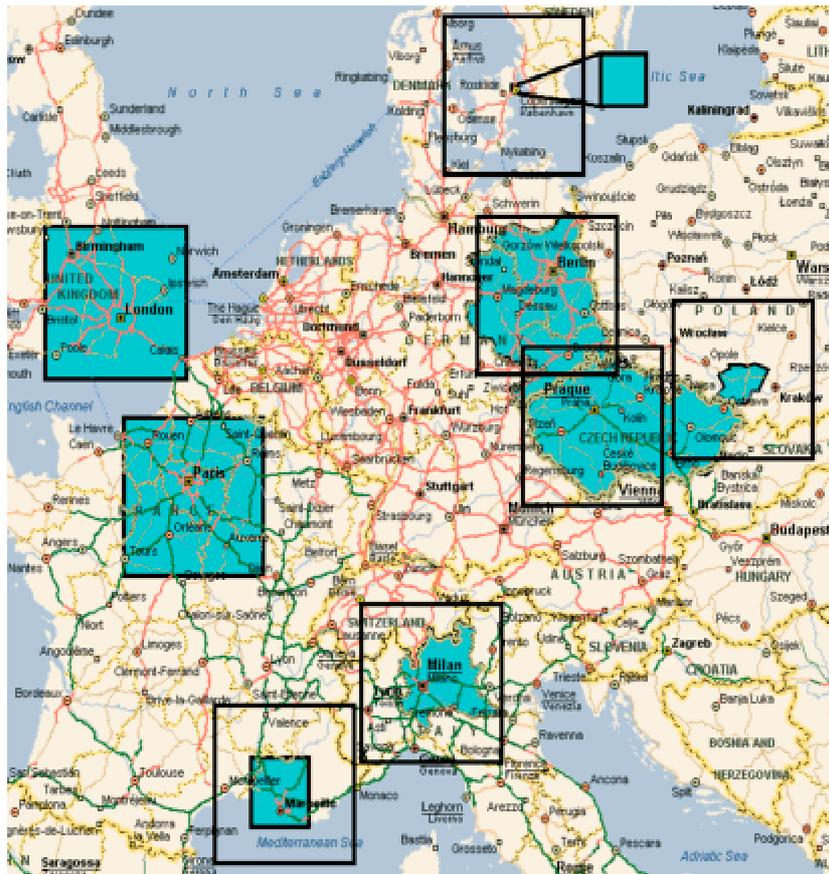


Figure 66 : Villes participantes

Pour cet exercice nous avons choisi de calculer la pollution sur Paris, car le domaine d'étude se prête bien aux capacités de TRANSCHEM (peu de relief permettant ainsi de considérer le domaine comme plat, et le domaine est entièrement dans les terres).

Le projet comporte la simulation de 1999 et de scénarii de réduction d'émissions construits de façon à être représentatifs des émissions futures. La même météorologie est utilisée pour toutes les simulations. Il est possible de baser cette étude sur la simulation de quelques épisodes représentatifs de la période entière (méthode des scénarii épisodiques). Cette méthode repose sur la sélection et la simulation de quelques jours. La principale difficulté est dans le choix de ces journées, et la validité de cette approche par scénarii épisodiques est toujours une question ouverte. C'est ce qui nous a motivé pour participer au projet CITY DELTA. Comme pour les autres simulations (simulation totale de la période d'étude), les résultats des modèles doivent être confrontés aux observations, c'est pourquoi il est demandé à tous les modélisateurs de fournir leurs résultats de simulation sur l'année 1999 (cas de base). Les résultats peuvent être fournis avec plusieurs résolutions spatiales : 5 km,

10 km ou 50 km. Cette particularité permet d'étudier l'impact de la taille des mailles sur les prévisions de qualité de l'air sur de grandes périodes.

En résumé, cet exercice permet :

- d'évaluer les performances des modèles par rapport aux données de surveillance disponibles. Notons bien qu'identifier le meilleur modèle n'est pas un objectif de CITY-DELTA.
- d'évaluer comment les prévisions délivrées par des modèles régionaux qui ont une faible résolution spatiale (par exemple 50\*50 km<sup>2</sup>) diffèrent des prévisions obtenues avec des modèles ayant une meilleure résolution.
- de fournir des informations quantitatives par rapport aux engagements légaux, par exemple si une certaine tendance dans les émissions permet de respecter des valeurs limites de qualité d'air
- d'identifier la gamme de réponses des modèles par rapport aux réductions d'émission.

Les conclusions de CITY-DELTA fourniront des recommandations sur la façon dont la qualité de l'air urbain doit être incluse dans une évaluation au niveau européen des stratégies de contrôle d'émission. Le projet désire évaluer l'équilibre optimal entre les mesures de contrôle d'émission qui devraient être prises au niveau européen et les mesures qui devraient être laissées à une initiative plus locale. De plus, ces simulations permettraient par la suite d'évaluer l'influence des émissions locales et régionales (réductions) sur la santé pour l'exposition aux particules fines (PM10, PM2.5) et pour l'exposition à l'ozone (projet CAFE).

Nous scindons ce chapitre en deux parties, la première détaille et vérifie la méthode de scénarii épisodiques développée durant ce travail de thèse. La deuxième montre les résultats des simulations et leurs analyses.



## Partie I :

# Description de la méthode des scénarii épisodiques

Cette partie concerne le II du chapitre 4 :

<b>II. Notre contribution au projet</b>	<b>95</b>
<b>II.1. Les modèles statistiques</b>	<b>96</b>
II.1.1 . Méthode du plus proche voisin : « k-means »	97
II.1.2 . Méthode factorielle : analyse en composantes principales	97
II.1.3 . Méthode hiérarchique : « average linkage » et « Ward's method »	98
<b>II.2. Notre méthode de scénarii épisodiques</b>	<b>99</b>
II.2.1 . Nombre de scénarii	99
II.2.2 . Critère de sélection	99
II.2.3 . Vérification des journées sélectionnées	102
II.2.4 . Points de discussion	106
II.2.4.1 . Choix des conditions limites	106
II.2.4.2 . Détermination de la période représentative d'un scénario	106
II.2.4.3 . Influence des paramètres météorologiques sur le critère de sélection	113
<b>II.3. Comparaison de notre méthode avec les classifications statistiques</b>	<b>118</b>
II.3.1 . Comparaison théorique	118
II.3.2 . Comparaison avec une méthode hiérarchique	119
<b>II.4. Extension du critère de sélection</b>	<b>122</b>



## II. Notre contribution au projet

TRANSCHIM ne possède pas de module qui permet le calcul des particules, nous ne participons donc qu'à l'évaluation de l'impact de l'ozone. Dans le projet CITY DELTA, l'étude de cette espèce se limite à six mois : d'avril à septembre. Nous avons choisi d'utiliser une méthode de scénarii épisodiques. Les seuls critères sanitaires sur de grandes périodes comme les AOT40 et AOT60 ne concernent que l'impact sur la végétation. Pour caractériser les concentrations de fond, nous nous appuyons donc sur les AOT mais aussi sur les moyennes de façon à connaître le taux moyen d'ozone auquel les personnes sont exposées.

La méthode de scénarii épisodiques consiste à ne simuler qu'une petite partie de la période d'étude en considérant cette partie comme représentative du tout (cf. Chapitre 1V.2). Ce type de méthode a déjà été expérimenté par Eder et al. dès 1993 ([35]) de façon concluante. Le principe de la méthode épisodique en comparaison avec la simulation totale est récapitulé sur la Figure 67. Son avantage certain est le temps de calcul.

Il reste à définir la technique employée, car choisir une méthode épisodique amène à se poser quelques questions. Comment choisir les scénarii ? Combien de scénarii ? Pour quelle période (combien de temps) un scénario est-il représentatif ? Est-ce que ces périodes sont égales d'un scénario à un autre ?

Le rôle de la météorologie sur la pollution atmosphérique est très important, il est donc a priori intéressant de choisir les scénarii représentatifs de notre période d'étude à partir d'un tri météorologique. Les caractéristiques météorologiques de chaque journée permettent ainsi un classement qui permet de déterminer les plus représentatives de la période. Nous sommes conscients qu'il y a une ambiguïté dans cette démarche. Une journée représentative, sélectionnée avec un certain nombre de critères pour ce qui concerne la météorologie, est-elle forcément aussi représentative pour ce qui est de la pollution atmosphérique ? Les résultats que nous avons obtenus montrent que cette hypothèse de travail n'est pas dénuée de sens. D'autre part, les objectifs de CITY DELTA concernent la pollution de fond, c'est à dire principalement les moyennes des concentrations et les AOT. Dans notre cas, nous nous sommes orientés vers la détermination des journées les plus moyennes au sens météorologique.

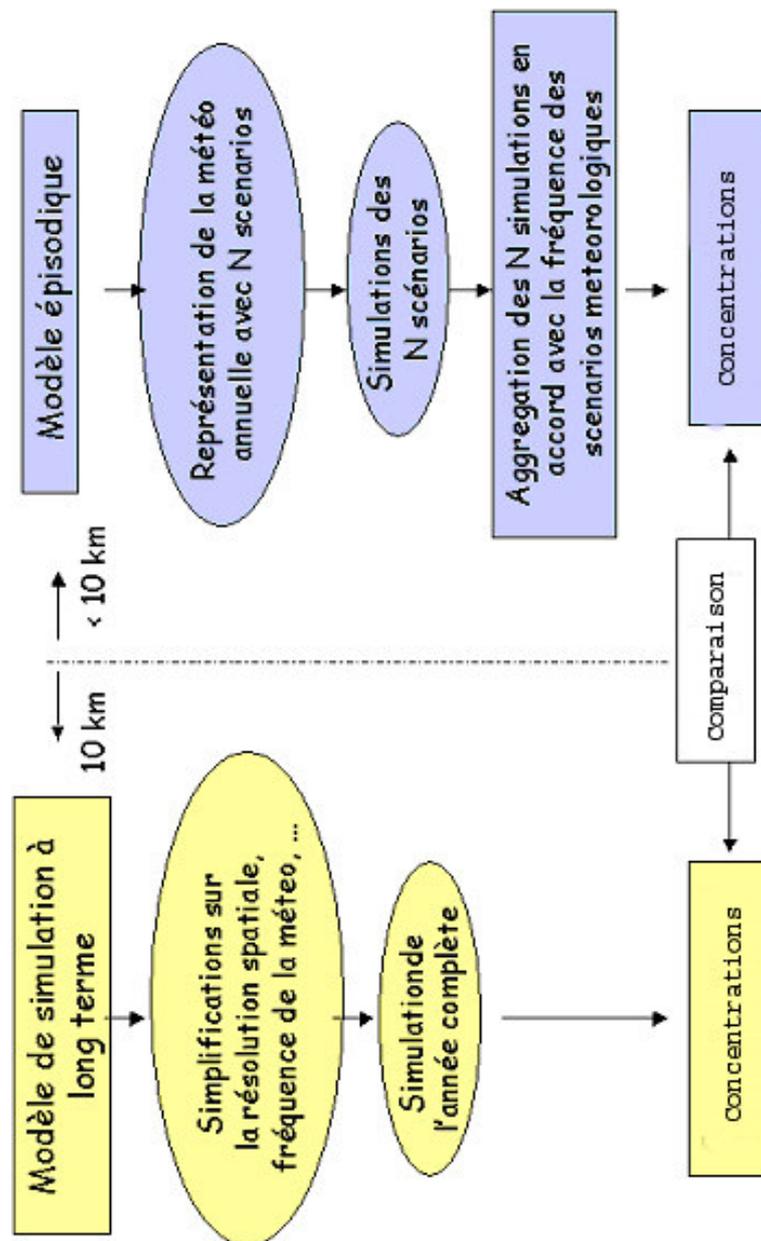


Figure 67 : Modèle épisodique et simulation totale

## II.1. Les modèles statistiques

On trouve dans la littérature différentes méthodes de tri statistique. Les plus fréquemment rencontrées pour la pollution atmosphérique sont la *méthode de Ward* (Brook et al. 1995 [19], Fernau et al. 1990 [38]), la *méthode du lien moyen* (« average linkage ») ou *des plus proches voisins* (« k-means ») (Davis et al. 1998 [31]), ou encore de l'*analyse en composantes principales* (Eder et al. 1993). Ces méthodes purement mathématiques sont aussi appliquées dans d'autres domaines comme la linguistique (Turenne 2000 [6]), pour le filtrage d'information sur un groupement de textes, ou la météorologie pour évaluer les journées types sur un site géographique donné afin d'évaluer son potentiel éolien.

Un état de l'art des méthodes statistiques est disponible dans la thèse de N. Turenne (2000). Nous ne présenterons ici que les méthodes citées précédemment, qui sont celles couramment rencontrées pour la pollution atmosphérique. Elles sont classables en trois grandes catégories, celles dites du plus *proches voisins*, *factorielles* ou *hiérarchiques*.

### II.1.1. Méthode du plus proche voisin : « k-means »

Le principe des méthodes du plus proche voisin est de regrouper les N individus à classer autour de k représentants. Le classement se fait par le biais d'un critère de sélection, le plus souvent la distance entre le point et le centre de la classe doit être inférieure à un seuil prédéfini. La technique se déroule en trois étapes :

1- Fixer la valeur du seuil et choisir k représentants parmi les N individus en associant leurs valeurs comme étant le centre des k classes.

2- Classer les N-k individus restant en fonction d'un critère, par exemple leur distance par rapport au centre des classes doit être inférieure au seuil.

3- Définir le nouveau centre des classes par rapport aux individus les composant.

Cette technique dépend à la fois du choix des représentants et du choix du seuil. Il existe une variante pour s'affranchir de la valeur seuil : on rajoute la notion de convergence à l'algorithme précédent. Le nouvel algorithme de classement se présente alors sous la forme :

1- Choisir k représentants parmi les N individus en associant leurs valeurs comme étant le centre des k classes.

2- Classer les N-k individus restant en fonction de leur distance par rapport au centre des classes

3- Définir le nouveau centre des classes par rapport aux individus les composant.

4- Recommencer les étapes 2 et 3 jusqu'à avoir un changement minime dans le regroupement des individus dans les classes.

Ce regroupement étant fait, il reste donc à simuler k scénarii en les pondérant d'un coefficient représentant le nombre d'individus les composant pour prendre en compte leur représentativité par rapport à l'ensemble. Dans ces techniques, on retrouve la méthode « k-means convergent » utilisée par Eder et al. (1994-1998), qui correspond à une variante de la méthode du plus proche voisin, avec comme centre de classe la valeur moyenne des individus la composant.

Nous ne comparerons pas les journées sélectionnées par notre méthode avec celle issue de la classification du plus proche voisin car c'est la méthode statistique qui se rapproche le plus de la nôtre. Nous préférons faire une comparaison sur des méthodes plus distinctes.

### II.1.2. Méthode factorielle : analyse en composantes principales

Les méthodes factorielles ne sont pas vraiment des méthodes de classification, elles consistent à trouver la meilleure projection des individus (ou paramètres) dans l'espace des variables. Ce regroupement par similitude permet un classement. L'analyse en composantes principales (ACP) est un cas particulier des méthodes factorielles. Elle a été conçue par Karl Pearson en 1901 et intégrée à la statistique en 1933 par Harold Hotelling. Elle peut s'utiliser sur tous tableaux de données, dont les colonnes sont des variables à valeurs numériques et les lignes représentent les individus sur lesquels ces variables sont mesurées.

Son but est de :

- décrire et représenter les ressemblances entre les individus par rapport à l'ensemble des variables

- décrire et représenter les corrélations linéaires entre variables.

Dans notre cas, nous définissons une matrice  $R(n,p)$  de composantes  $r_{ij}$ , pour laquelle les lignes seraient les  $n$  différents jours et les colonnes les  $p$  différents paramètres météorologiques de ces journées. La distance euclidienne entre deux jours (individus) est définie comme suit :

$$d^2(i, i') = \sum_{j=1}^p (r_{ij} - r_{i'j})^2$$

Deux individus différents ayant une distance faible présente une forte similitude. Si à l'inverse nous cherchons à connaître quel paramètre est le plus représentatif de ces journées, il nous faut alors normer les variables de façon à s'affranchir du problème des différences d'échelles entre chaque variable, nous utilisons alors des variables centrées réduites. On affecte à chaque variable un poids  $p_i$  pour permettre sa normalisation. L'ACP consiste donc mathématiquement à déterminer un sous-espace vectoriel de dimension  $k < p$ , qui sera utilisé pour projeter ce nuage de points de  $R^p$ . Ce sous-espace est celui qui offre le maximum d'inertie, soit un taux de représentation maximal du nuage initial. Autrement dit, nous cherchons à définir  $k$  nouvelles variables qui feraient perdre le moins d'information. Ces  $k$  variables sont appelées *composantes principales* et les axes qu'elles déterminent sont *les axes principaux*. Comme on a  $n$  individus, les vecteurs  $k$  ont  $n$  composantes, ce sont donc des éléments de l'espace  $R^n$  des variables.

Eder et al. (1993-1994) utilisent l'ACP pour déterminer les représentants des classes à partir de la météorologie brute. Dans la publication de 1994 ([36]), Eder et al. retiennent cinq variables car elles représentent environ 70% de la variance totale. Cette technique lui permet d'éliminer les colinéarités entre les variables et de réduire la taille des données météorologiques. En effet, l'ACP (Fiore et al. 2003 [39]) permet une transformation linéaire en des composantes indépendantes et orthogonales qui exprime de moins en moins la variance totale. Les premières composantes de la nouvelle matrice obtenue sont donc les composantes exprimant le plus la variance.

Nous n'avons pas utilisé la méthode statistique de l'ACP car elle permet de classer par ordre d'importance les variables initiales et par conséquent d'en réduire le nombre, or, nous n'avons que cinq paramètres météorologiques et nous connaissons grâce à l'étude paramétrique l'importance de chacun d'eux.

### II.1.3. Méthode hiérarchique : « average linkage » et « Ward's method »

Les méthodes hiérarchiques ascendantes ou descendantes sont des méthodes de classification automatique. Les plus utilisées sont les ascendantes, nous expliquerons donc uniquement celles-ci. Elles consistent à regrouper les points deux à deux, chaque classe étant alors composée de deux objets. Ce type de classification est généralement représentée par un arbre composé de bifurcations binaires (cf. Figure 68). Plus les objets se regroupent bas dans l'arbre plus ils sont similaires.

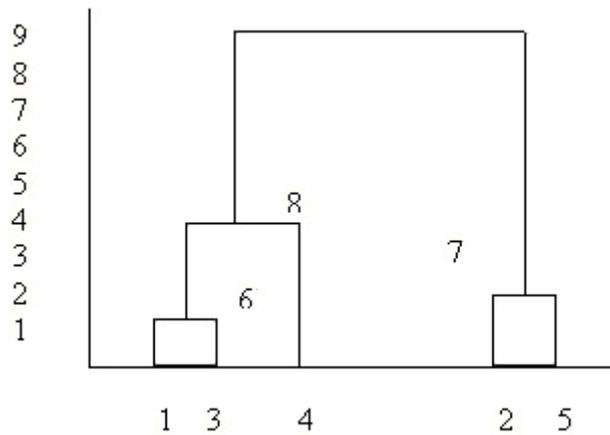


Figure 68 : Illustration de la méthode hiérarchique ascendante

La *méthode du lien moyen* regroupe donc les éléments dont la moyenne est la plus proche, et la *méthode de Ward* regroupe les éléments deux à deux en minimisant la variance de ses éléments. La méthode de Ward est très utilisée (Fernau et al. 1990 [38], Cohn et al. 1999 [27], Brook et al. 1995 [19]) pour la classification de scénarii, alors que la méthode des liens moyens sert plus généralement de première étape à une classification plus complexe (Eder et al. 1994).

Nous avons utilisé cette méthode pour classer les journées du mois de juin 1999 afin de les comparer aux journées sélectionnées par la méthode que nous avons développée. Les résultats de cette comparaison figurent dans la section de vérification de notre méthode (cf. II.3.2).

## II.2. Notre méthode de scénarii épisodiques

Nous avons basé notre sélection de scénarii uniquement sur la météorologie. Ce qui nous a amené à choisir et à développer une méthode simple qui se rapproche de la méthode « k-means » évoquée précédemment.

### II.2.1. Nombre de scénarii

Nous avons choisi deux jours par mois (un représentatif de la semaine et un représentatif du week-end). Cela permet de tenir compte des différences qui existent entre les émissions représentatives des jours de travail et celles représentatives des week-ends. Par contre la météorologie est considérée comme identique sur les deux simulations. Nous avons donc au final douze simulations pour représenter six mois.

Le découpage en six périodes (une période = un mois), simulées deux fois chacune (un jour de semaine et un jour de week-end), est arbitraire. Cohn et al. (1999 [27]) sélectionnent les périodes en fonction de la météorologie (période anticyclonique, période ventée ...), deux jours de mois différents peuvent se trouver dans la même période. Cette méthode permet de prendre plus en considération les variations météorologiques importantes, mais ne permet pas de savoir à l'avance le nombre de scénarii à calculer. De façon à connaître ce nombre de scénarii, nous avons choisi un découpage en périodes régulières.

### II.2.2. Critère de sélection

La sélection de la journée représentative du mois sur des critères météorologiques peut être réalisée de deux façons :

- soit on calcule une journée « reconstituée » avec les moyennes des différentes grandeurs météorologiques (cf. formule ci-dessous), c'est à dire que la valeur d'une grandeur météorologique pour une certaine heure est donnée par la moyenne, pour cette même heure, des valeurs de tous les jours du mois.

$$\chi_i = \frac{\sum_{\text{jour}} \chi_i}{\text{NombreDeJour}}$$

Cette méthode revient à considérer que la valeur moyenne réelle des concentrations des polluants est donnée par la simulation du jour météorologique moyen, c'est à dire le jour construit à partir des moyennes des valeurs météorologiques. Le risque se situe dans le fait de *reconstituer* une journée 'type'. En effet, la réunion des différentes moyennes des paramètres météorologiques peut ne pas représenter une journée réelle. C'est à dire que la valeur obtenue pour un des paramètres ne peut pas dans la réalité être associé aux autres moyennes ou que les valeurs horaires obtenues ne sont pas représentative des évolutions journalières. Cette possibilité est certes minime car elle nécessite de grandes variations durant le mois étudié, mais elle reste malgré tout probable. C'est pourquoi nous avons choisi la deuxième solution.

- Soit on calcule la pollution sur une journée réelle qui est la plus représentative du mois considéré. Mais, comment déterminer cette journée réelle particulière ? Nous gardons la même hypothèse de base que dans la méthode ci-dessus, c'est à dire que la valeur moyenne des concentrations des polluants est proche de celle obtenue par la simulation faite en utilisant les moyennes des grandeurs météorologiques. Mais contrairement au cas précédent, nous n'utiliserons pas le jour météorologique moyen mais le jour réel le plus proche de ce jour météorologique moyen. Pour cela, nous calculons, pour chaque donnée météorologique (i), la moyenne du mois ( $\overline{x^i}$ ), la moyenne du jour ( $\overline{x_d^i}$ ), et nous obtenons pour chaque jour un coefficient calculé comme suit :

$$\text{coeff}_d = \sum_{\text{ParamètresMétéo}} \frac{|\overline{x_d^i} - \overline{x^i}|}{\overline{x^i}}$$

Equation 14 : Critère de sélection des journées

Ce coefficient représente la somme des distances de chaque grandeur météorologique par rapport à sa moyenne, pondérée par la moyenne du mois, de façon à ne pas avantager un paramètre par rapport à un autre (à cause des unités). La journée possédant le coefficient le plus petit est celle qui est la plus proche du jour météorologique moyen, donc sous l'hypothèse précédemment énoncée c'est la journée la plus représentative du mois. A l'inverse, la journée possédant le coefficient le plus élevé est la moins représentative du mois considéré. Nous simulons donc la journée météorologique qui a le plus petit coefficient pour chaque mois. Cette journée est calculée deux fois, une fois avec les émissions de semaine et une fois avec les émissions de week-end.

Des précautions sont à prendre pour ne pas sélectionner une journée qui serait particulière en terme de météorologie, et qui ne serait du fait pas représentative d'un mois complet. C'est le cas, par exemple, d'une journée avec une inversion de température (cf. Chapitre 1II.2) ou d'une journée avec de grandes variations, par exemple, pas de vent au matin et une tempête le soir. Ce type de précautions n'est pas spécifique à notre méthode en particulier mais à toutes les méthodes sélectionnant un jour réel de façon à ne pas prendre un jour que nous savons par avance très particulier.

Le tableau suivant regroupe pour chaque mois, le jour le plus proche de la moyenne et le jour le plus éloigné.

Mois	Jour sélectionné	Jour le plus éloigné de la moyenne
Avril	2	20
Mai	5	17
Juin	9	2
Juillet	23	21
Août	24	18
Septembre	17	3

Tableau 25 : Jours sélectionnés par la méthode

### Vérification de l'hypothèse de base de la méthode de sélection

Comme nous venons de le voir, cette méthode s'appuie sur une hypothèse simple : *le calcul des concentrations fait avec les moyennes des paramètres météorologiques redonnera une valeur proche la moyenne des simulations de tous les jours*. Cette affirmation est vraie uniquement si les équations résolues sont linéaires. Or, l'équation de transport d'une espèce n'est pas linéaire. Les termes chimiques sont sources de non-linéarité, à la fois par le fait qu'ils contiennent des lois de variation en fonction de la température qui sont exponentielles, et aussi, par le fait qu'il existe des interactions entre les paramètres météorologiques comme l'humidité relative et la température. Donc, l'égalité suivante n'est pas forcément vérifiée :

$$\overline{f(P, T, HU, U, V)} = f(\overline{P}, \overline{T}, \overline{HU}, \overline{U}, \overline{V})$$

(a) (b)

Equation 15

Pour évaluer si cette hypothèse est éloignée de la réalité, nous traçons sur la Figure 69, pour chaque station de mesures, la moyenne de chaque mois en fonction de la moyenne des journées sélectionnées. On remarque un meilleur accord pour le dioxyde d'azote (cf. Figure 69 (b)) que pour l'ozone (cf. Figure 69 (a)). Une certaine linéarité semble exister entre les deux moyennes. On note tout de même que la courbe pour l'ozone n'est pas parallèle à la courbe idéale (droite passant par les points (0,0) (1,1)), ce qui implique une erreur plus forte pour les valeurs élevées d'ozone (période d'été : juillet - août) que pour les valeurs faibles. D'après la Figure 69, les concentrations d'ozone des journées sélectionnées sont légèrement plus faibles que la moyenne. Sur la base des valeurs observées, la méthode de scénarii épisodiques aurait tendance à sous-estimer les valeurs moyennes, ce qui se répercuterait sur les AOT (cumule des concentrations d'ozone au-dessus d'un certain seuil) qui seront aussi sous-estimées. Ceci n'est pas vrai pour le dioxyde d'azote qui ne présente qu'un décalage par rapport à la courbe idéale : une légère surestimation de la méthode par rapport à la valeur réelle.

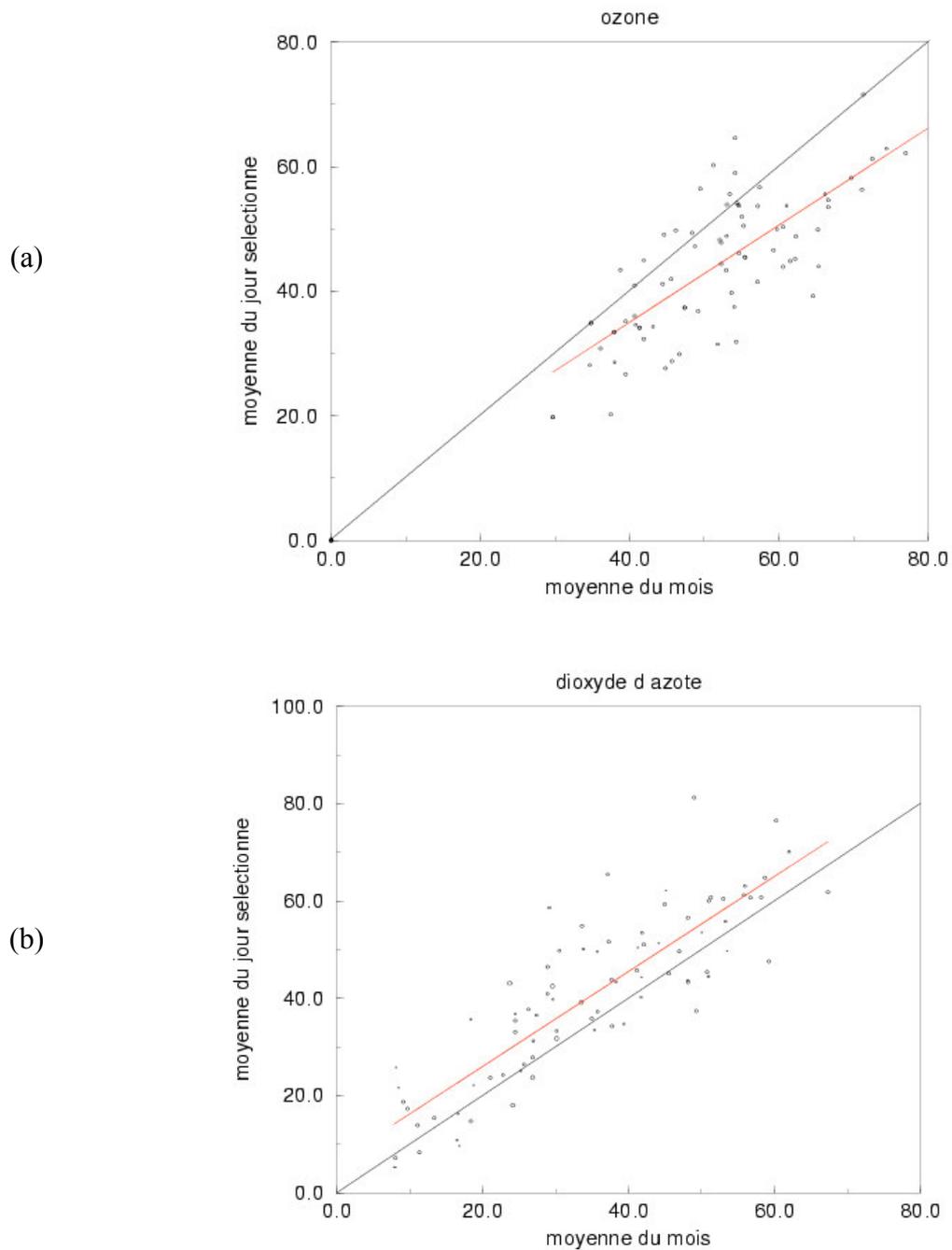


Figure 69 : Moyenne du mois en fonction de la moyenne des journées sélectionnées pour toutes les stations de mesures de Paris. Unités :  $\mu\text{g.m}^{-3}$

### II.2.3. Vérification des journées sélectionnées

Afin de vérifier la méthode sans l'intermédiaire des résultats de modélisation, nous traçons les évolutions temporelles des données capteurs pour l'ozone et le dioxyde d'azote sur les six mois, ainsi que la moyenne de chaque mois pour ces deux espèces, et la moyenne de la journée sélectionnée (cf. Figure 70). Cette analyse a déjà été en partie faite ci-dessus dans la vérification de l'hypothèse de base, mais elle ne concernait que les valeurs moyennes et ne tenait pas compte des localisations des capteurs.

On remarque les tendances générales suivantes. Pour l'ozone les journées sélectionnées sont généralement plus faibles que la valeur de la moyenne du mois, exception faite pour août. Pour le dioxyde d'azote elles sont plutôt plus fortes que la moyenne du mois avec, comme seule exception, septembre sur Paris 18<sup>ème</sup> arrondissement. De plus, lorsque le jour sélectionné est proche de la moyenne du mois, il l'est pour les deux espèces, ce qui tend à nous faire conclure qu'il existe des jours représentatifs de la moyenne pour toutes les espèces. On peut remarquer aussi que ce rapprochement à la moyenne est valable localement, c'est à dire que le jour sélectionné peut être proche de la moyenne des capteurs sur Paris (Paris18) et loin pour des capteurs en campagne (Rambouillet). Le jour moyen n'est donc pas forcément le même sur les zones urbaines et rurales.

La Figure 71 (a) présente, capteur par capteur, les concentrations moyennes d'ozone sur la période d'étude (avril-septembre), la Figure 71 (b) montre les AOT40 sur les six mois. Les stations urbaines (Paris06, Paris13, Paris18, Garches, Aubervilliers et Vitry sur Seine) sont représentées sur les deux premières lignes, la troisième ligne montre les stations péri-urbaines (Melun et Mantes la Jolie) et une station rurale (Rambouillet). Le N° 02 (en vert) correspond aux valeurs pour les jours sélectionnés par notre méthode, en blanc apparaissent les valeurs des capteurs pour tous les jours de mesures (OBS). On constate un assez bon accord pour les moyennes avec une légère sous-estimation. Par contre pour les AOT40 la sous-estimation est beaucoup plus marquée, les valeurs pouvant être divisées par deux à certaines positions (exemple : Paris06). Ce point se comprend par le fait que notre journée est sélectionnée de façon à être moyenne. Or, les pics d'ozone survenant l'été contribuent à l'augmentation des AOT, cependant ces journées extrêmes ne sont pas représentées par la méthode, qui par conséquent minimise les AOT. On remarque que ces journées de forte pollution n'ont pas un poids important sur la moyenne puisque la méthode présente une erreur beaucoup moins marquée sur l'estimation des moyennes. Sur la Figure 71 (b), le seuil sur les AOT40 est dépassé sur deux stations : Mantes la Jolie et Rambouillet, la méthode de scénarii épisodiques ne prédit que celui sur Rambouillet. Sur la Figure 71 (c) qui représente les AOT40 sur trois mois (mai à juillet), le seuil est dépassé pour toutes les stations excepté Paris18, la méthode de scénarii épisodiques ne prévoit que Mantes la Jolie et Rambouillet. Un des défauts des méthodes épisodiques est montré ici : la sous estimation des AOT, cependant lorsqu'un dépassement de seuil est prédit par une de ces méthodes on peut alors affirmer que le dépassement réel est important. Cette sous-estimation est d'environ de moitié sur six mois (avril à septembre) et de deux tiers sur trois mois (mai à juillet).

Dans l'ensemble les journées sélectionnées ne sont pas éloignées de la moyenne (cf. Figure 70), mais il apparaît tout de même certains écarts assez conséquents (en avril sur le capteur de Melun pour NO<sub>2</sub>), ce qui nous pousse à penser, qu'un seul scénario par mois n'est peut être pas assez représentatif du mois complet dans certains cas. Calculer plusieurs scénarii permettrait également d'affiner les estimations d'AOT pour l'ozone. Les grandes variations de concentrations d'ozone arrivant plutôt en été (les mois les plus chauds étant juillet et août), c'est sur cette saison que plusieurs scénarii par mois (deux ou trois) permettraient une meilleure estimation des AOT.

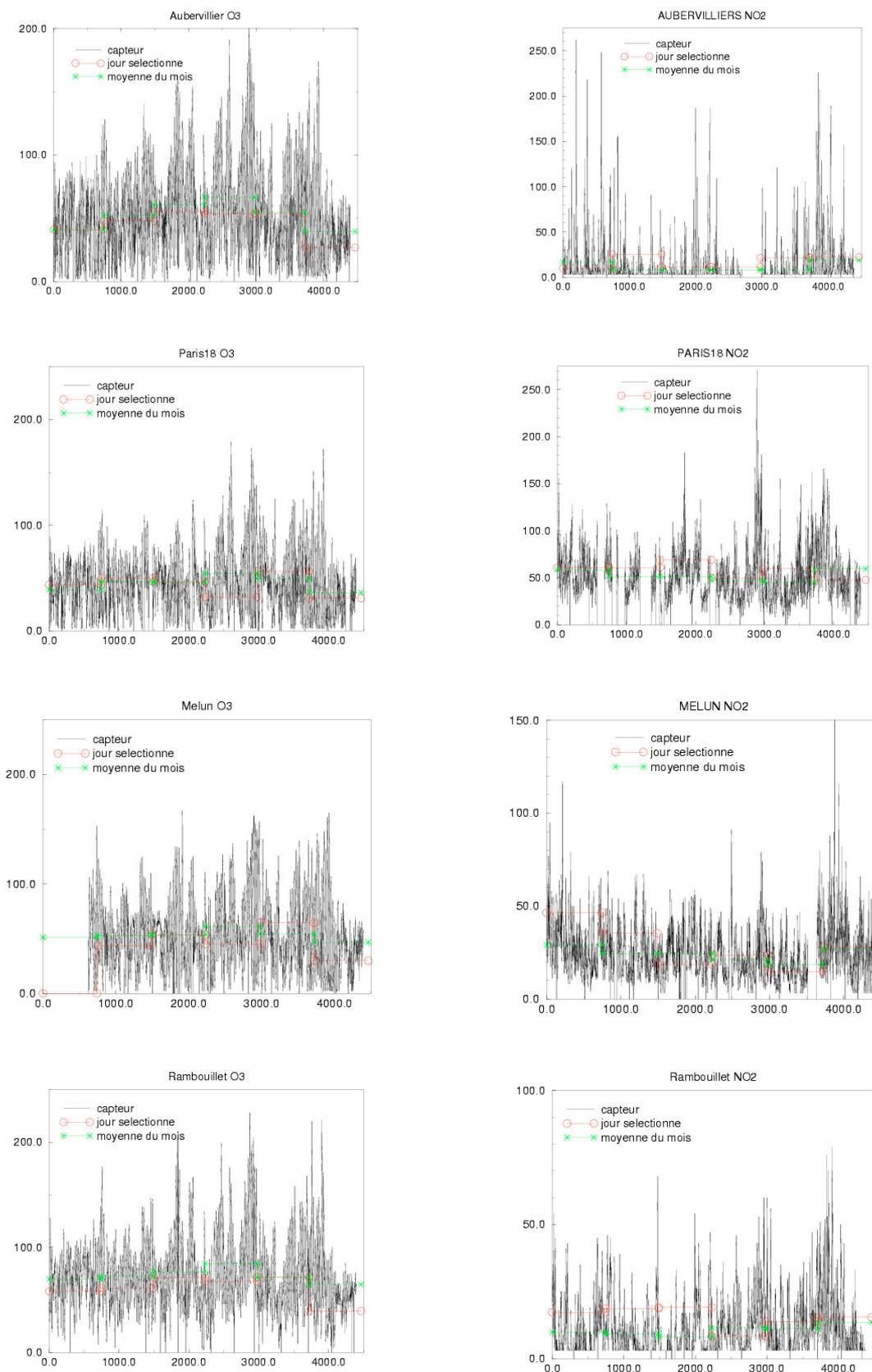
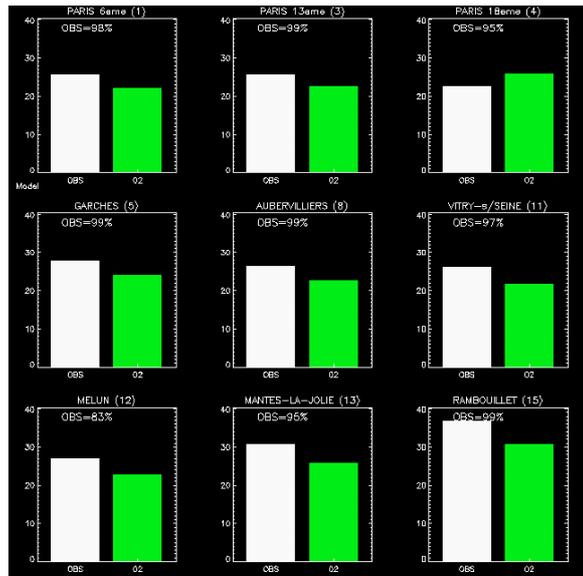
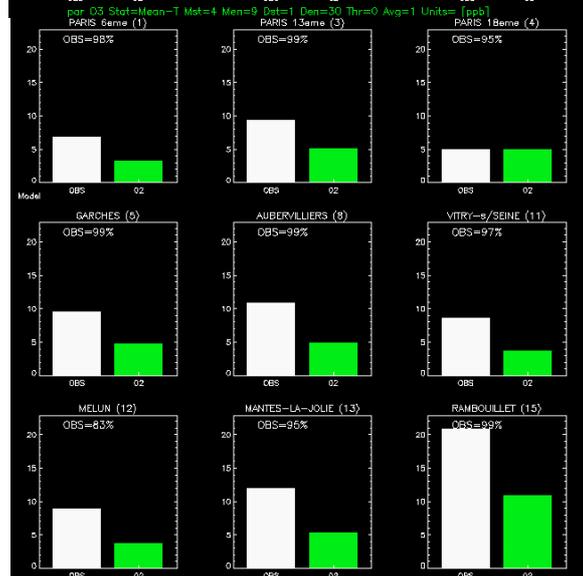


Figure 70 : Tracés des moyennes réelles et de celles des jours sélectionnés pour différentes stations. Les concentrations sont en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , l'abscisse est en heure.

(a)



(b)



(c)

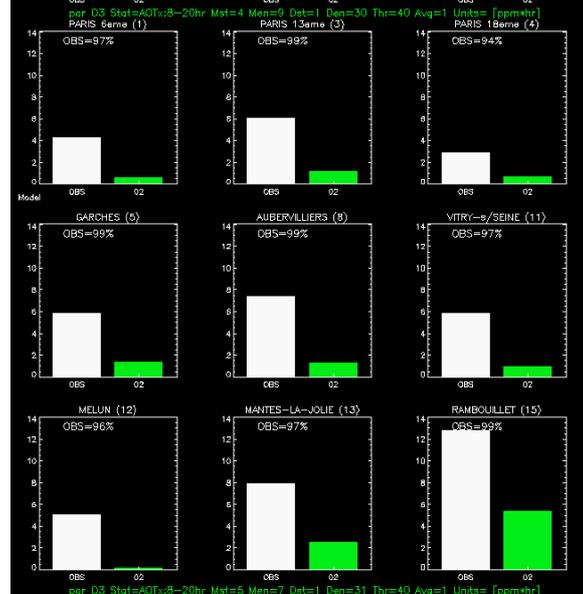


Figure 71 : Validation de la méthode de sélection des scénarii par les capteurs pour les concentrations d’ozone sur six mois.

(a) Moyenne (en ppb), (b) AOT40 sur six mois et (c) AOT40 sur trois mois (en ppm.h).

#### II.2.4. Points de discussion

Notre façon de sélectionner les jours utilise essentiellement des critères météorologiques. Certains points de cette méthode reposent sur des choix arbitraires, comme l'application des conditions limites, la durée de la période représentative d'un scénario. D'autres points peuvent être également évoqués comme l'importance des paramètres météorologiques dans le critère de sélection. Ce sont ces points que nous allons aborder dans ce paragraphe.

##### *II.2.4.1. Choix des conditions limites*

Le premier point de discussion se situe sur le choix des conditions limites. Avec la méthode de scénarii épisodiques, nous appliquons les conditions limites correspondant au jour qui a été sélectionné par le critère précédemment décrit (cf. Chapitre 4II.2.2). C'est à dire que nous gardons les mêmes conditions limites pour un jour de semaine que pour un jour de week-end. En effet, rappelons que nous gardons la même météorologie pour les deux simulations, seules les émissions changent. Or, on peut remarquer, grâce au Tableau 25, que tous les jours sélectionnés sont des jours de semaine. Nous appliquons donc des conditions limites de semaine lorsque nous simulons des week-ends. Ce point ne devrait pas porter grand préjudice aux simulations, car la région parisienne influence plus l'extérieur, que l'extérieur n'influence la région parisienne. Ce qui signifie que les variations de concentrations de la campagne entre la semaine et le week-end sont moins marquées que les variations internes au domaine, c'est pourquoi nous pensons que le fait de garder les mêmes conditions limites ne devrait pas influencer les résultats. On peut tout de même relever que les conditions limites auront une influence plus importante sur les simulations avec une résolution spatiale de 10 km que sur celles avec une résolution de 5 km, car le rapport du nombre de mailles frontières au nombre de mailles de calcul est plus grand lorsque les mailles sont de 10 km, puisque la taille du domaine d'étude reste inchangée (rapport égale à 0.17 pour 10 km et 0.08 pour 5 km, par plan). Comme nous imposons les conditions limites fournies par les organisateurs du projet CITY DELTA nous utilisons des conditions frontières non équilibrées chimiquement avec l'intérieur du domaine. Ce point nous exclut des simulations de 50 km, car nous calculerions moins de mailles que nous en imposerions (12 mailles calculées contre 20 imposées sur chaque plan), ce qui compliquerait la convergence des calculs.

##### *II.2.4.2. Détermination de la période représentative d'un scénario*

Nous avons déjà en partie abordé ce point dans le paragraphe II.2.3, *comment déterminer la période pour laquelle un scénario devra être représentatif?* Nous avons choisi de fixer cette période de façon à connaître par avance le nombre de scénarii à calculer. Mais cette séparation n'est pas physique : aucun paramètre météorologique n'a de changement significatif à la fin du mois pour justifier le changement de période de simulation (cf. Figure 74). Ce point peut nous amener à faire deux types d'erreurs :

- Soit nous allons calculer plus de périodes que nécessaire, si les changements météorologiques ne sont pas significatifs.
- Soit à l'inverse, nous ne calculerons pas assez de périodes, et nous n'aurons pas une précision aussi bonne que si nous avons pris correctement en compte les variations météorologiques pour déterminer la durée d'une période.

Prendre en compte ces variations météorologiques amène des questions supplémentaires : *comment définir ce qu'est un changement caractéristique des paramètres météorologiques ? Sur quels paramètres baser ces changements ?*

D'après l'étude paramétrique du chapitre précédent, l'humidité relative et la pression n'ont pas une grande influence sur les concentrations d'ozone, alors que la vitesse du vent et la température en ont une. Cette étude a été faite avec une ville et une météorologie simplifiées, nous allons regarder si sur un cas réel les mêmes conclusions sont possibles. Pour cela, on trace sur les Figure 72 et Figure 73, les différents paramètres météorologiques (humidité relative (%), intensité de la vitesse du vent ( $\text{m.s}^{-1}$ ), pression (hPa) et température ( $^{\circ}\text{C}$ )) en fonction de la concentration d'ozone en  $\mu\text{g.m}^{-3}$ , pour trois stations de mesures de la région parisienne, Aubervilliers (station urbaine), Mantes la Jolie (station péri-urbaine) et Rambouillet (station rurale). Chaque paramètre est tracé pour chaque mois de l'étude : Avril (rouge), Mai (cyan), Juin (bleu), Juillet (vert), Août (noir) et Septembre (marron). Les droites de couleur représentent la régression linéaire des données de chaque mois (on garde le même code de couleur). On remarque que la pression et l'intensité du vent sont représentées par un nuage de points qui n'a pas de direction vraiment privilégiée, cela se retrouve sur les régressions linéaires de chaque mois qui ont chacune une direction bien différente. Le nuage de points pour la pression semble présenter une corrélation nulle (nuage en forme de cercle), alors que celui de la vitesse du vent montre plusieurs directions (forme en haricot) ce qui ne permet pas une analyse correcte de corrélation. Ces deux grandeurs ne présentent donc pas de corrélation forte avec la concentration d'ozone. Par contre, les nuages de points pour l'humidité relative et la température semblent présenter une direction particulière et donc ces deux paramètres sont corrélés avec les concentrations d'ozone, exception faite à chaque fois pour le mois d'avril. Ces graphiques confirment donc ce qui a été trouvé au chapitre précédent pour l'influence de la température, mais semble montrer une relation entre les variations d'ozone et l'humidité relative que l'étude paramétrique n'a pas révélée. Cela peut venir d'un couplage entre la température et l'humidité relative dans la réalité. Or, lors des simulations, si l'on ne fait varier que l'humidité relative, on n'observe pas d'influence notable sur les valeurs d'ozone.

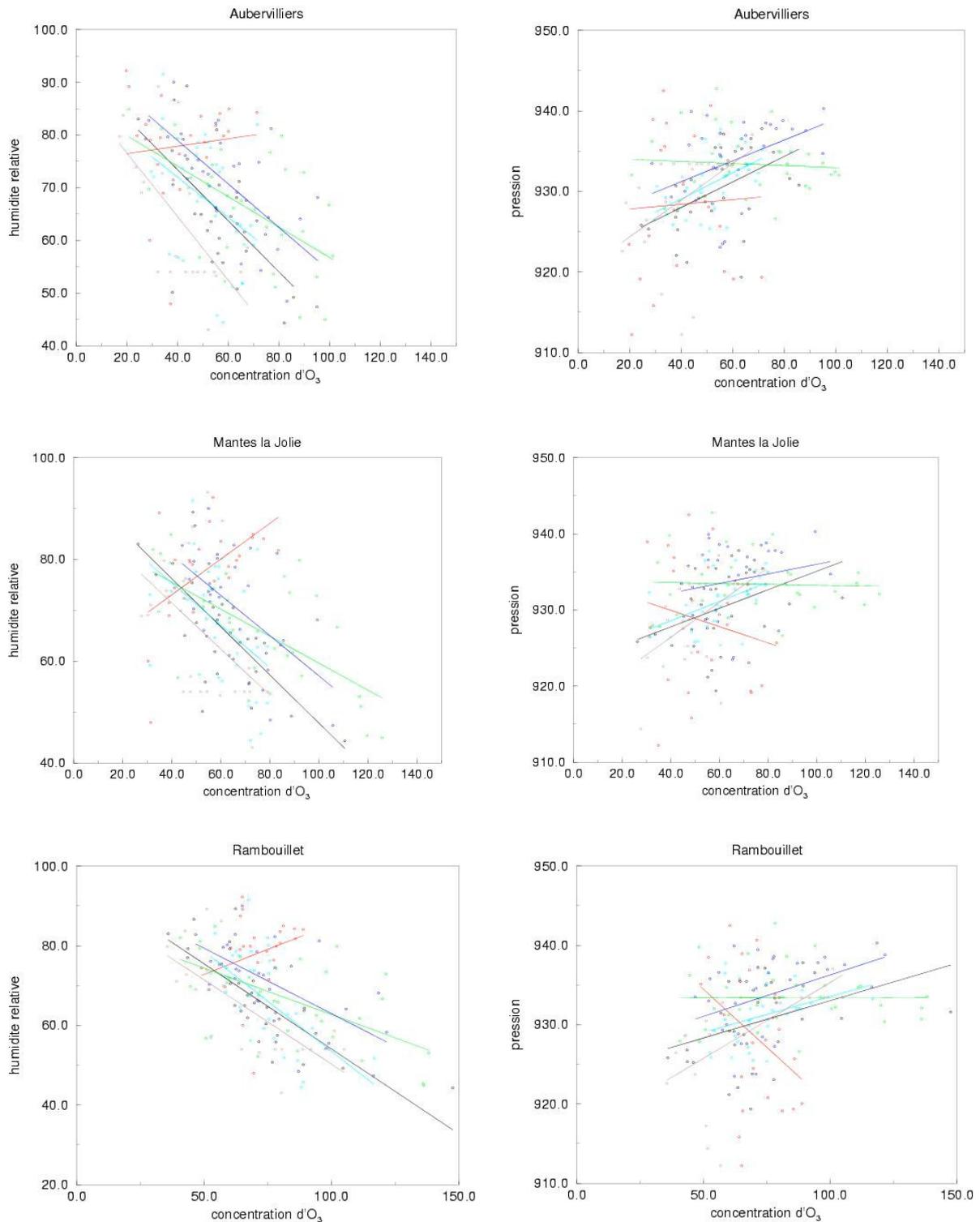


Figure 72 : Humidité relative (%) et pression (hPa) en fonction de la concentration d’ozone ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) pour trois stations : Aubervilliers (urbaine), Mantes la Jolie (péri-urbaine) et Rambouillet (rurale). Chaque mois possède une couleur différente : Avril (rouge), Mai (cyan), Juin (bleu), Juillet (vert), Août (noir) et Septembre (marron)

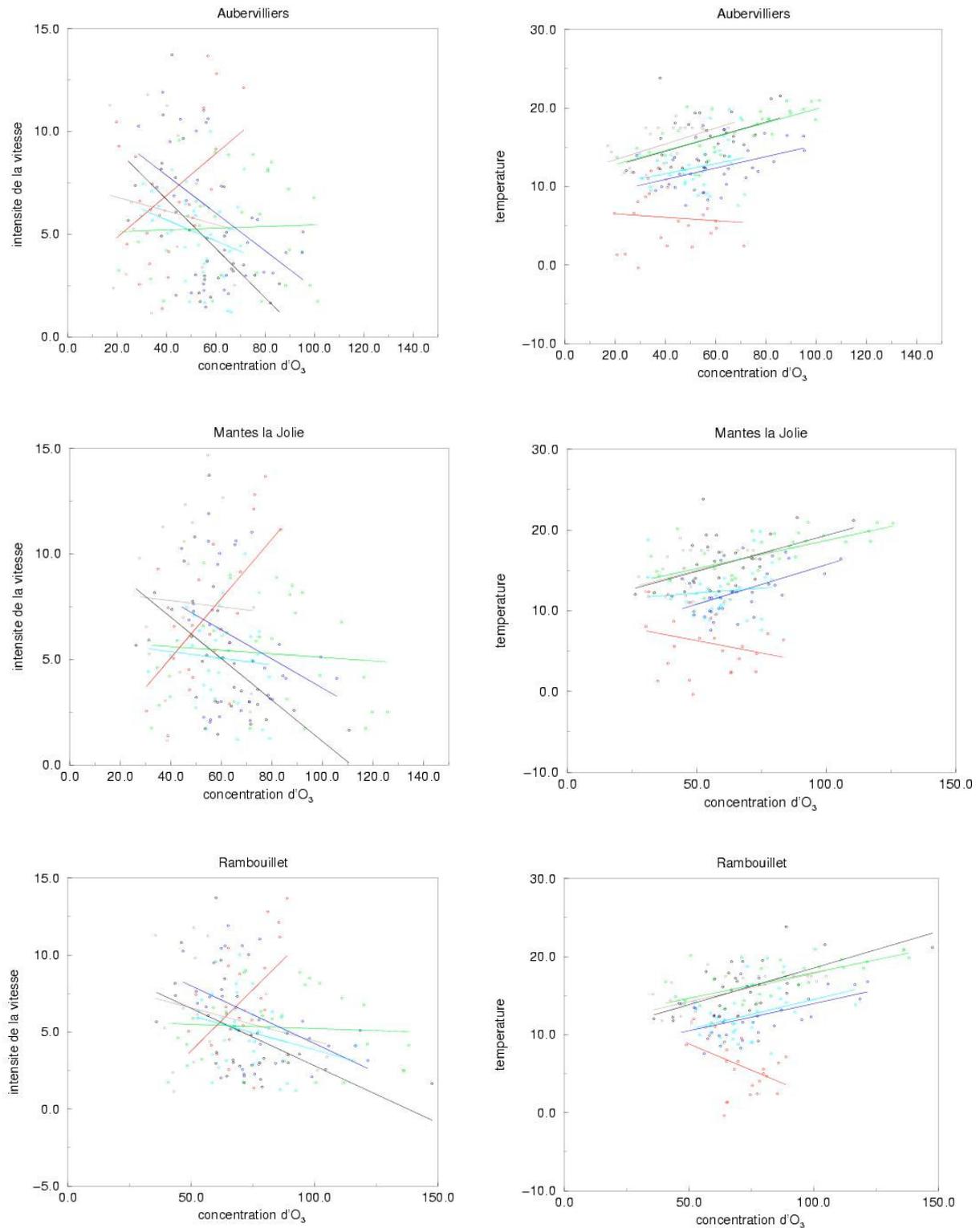


Figure 73 : Intensité du vent ( $m.s^{-1}$ ) et température ( $^{\circ}C$ ) en fonction de la concentration d'ozone ( $\mu g.m^{-3}$ ) pour trois stations : Aubervilliers (urbaine), Mantes la Jolie (péri-urbaine) et Rambouillet (rurale). Chaque mois possède une couleur différente : Avril (rouge), Mai (cyan), Juin (bleu), Juillet (vert), Août (noir) et Septembre (marron)

Pour estimer quels mois nécessiteraient non pas un seul mais plusieurs scénarii, nous devons donc analyser les variations météorologiques, elles sont tracées sur la Figure 74.

Pour la température, on remarque d'abord que le mois d'avril est nettement plus froid que les cinq autres mois d'étude. Sur l'ensemble des six mois, la température varie de 0 à 22 °C, si on écarte le mois d'avril les variations se limitent à l'intervalle [8°,22°]. Durant chaque mois, la température varie assez fortement excepté sur mai et septembre où deux paliers se distinguent. Pour septembre les paliers se situent vers 17°C et aux alentours de 12°C. Pour ce même mois, on peut noter que les concentrations d'ozone relevées par les capteurs présentent également deux paliers en correspondance avec ceux de la température (cf. Figure 75). A titre indicatif et toujours à partir de la Figure 74, nous allons regarder si l'humidité relative, la pression et l'intensité de la vitesse ne présentent pas de particularités (plateau, pic ou creux survenant en même temps qu'une variation d'ozone importante). La variation pour l'humidité relative sur les six mois est comprise entre environ 45% à 90%. Les variations sont en dents de scies sur les différents mois, excepté sur juillet où l'humidité relative baisse sur l'ensemble du mois. A l'inverse elle croit durant le mois de septembre. Pour ce mois, elle est donc faible lorsque les concentrations d'ozone sont fortes, et elle est forte lorsque les concentrations d'ozone sont faibles, mais elle ne présente pas deux paliers comme les concentrations. L'évolution de l'humidité relative sur l'ensemble du domaine (moyenne globale) semble être en correspondance avec l'évolution des concentrations d'ozone mais d'une façon beaucoup moins marquée que sur le cas des capteurs sélectionnés précédemment et cette correspondance ne paraît plus linéaire. De plus, sur les autres mois, la correspondance semble plus difficile à estimer. Ceci élimine la relation qui semblait se dégager entre l'humidité relative et les concentrations d'ozone. Les variations de pression sont comprises entre 912 et 942 hPa. Sur le mois de mai, la pression présente deux paliers le premier aux alentours de 930 hPa et le second plus élevé aux alentours de 935 hPa. Ces deux paliers successifs n'ont pas d'influence sur les mesures de capteur (baisse ou hausse de la concentration d'ozone). Les mois d'avril et septembre subissent les plus fortes variations. Les variations de pression ne semblent pas influencer particulièrement les concentrations d'ozone, ce qui est en accord avec l'étude paramétrique du chapitre précédent. Les variations sur les composantes de la vitesse ne présentent pas de paliers, la composante méridionale (U) montre des variations plus fortes (de -10 à 12 m.s<sup>-1</sup>) que pour la composante longitudinale (V) (de -7 à 10 m.s<sup>-1</sup>). L'intensité du vent varie elle de 1 m.s<sup>-1</sup> à 14.5 m.s<sup>-1</sup> avec la grande majorité des intensités qui sont supérieures à 5 m.s<sup>-1</sup>. On peut remarquer une prédominance des valeurs positives pour les deux composantes donc une direction du vent du Sud-Ouest vers le Nord-Est qui est privilégiée.

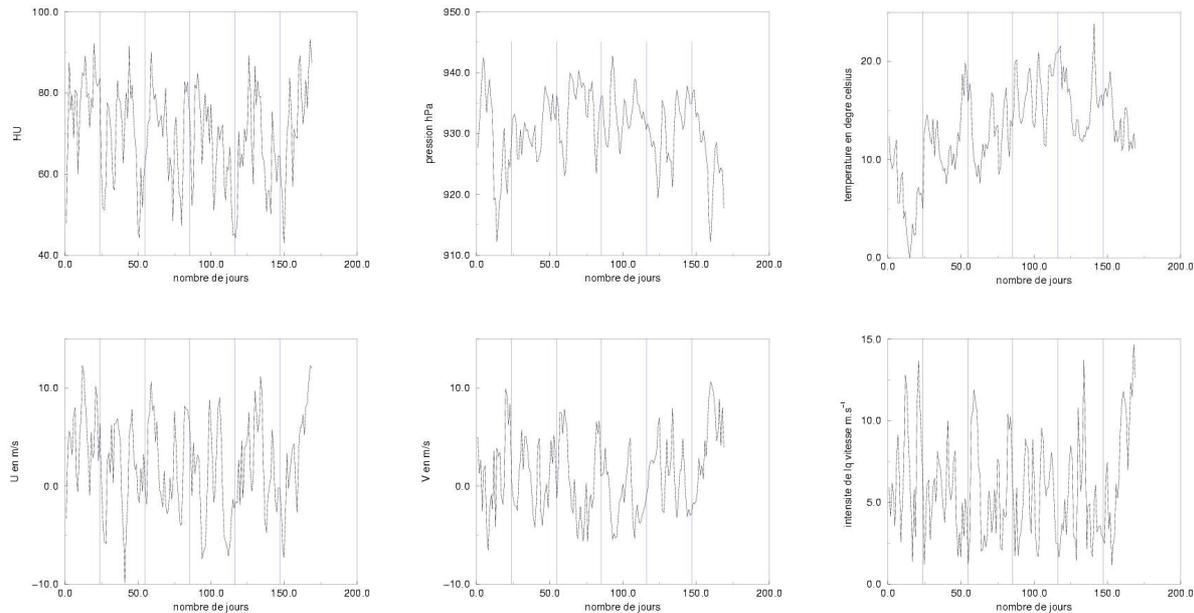


Figure 74 : Variations des paramètres météorologiques sur les six mois d'étude (Avril-Septembre)

L'étude des variations survenues d'Avril à Septembre 1999 confirme le caractère influent de la température sur les concentrations d'ozone. On sait, de plus, que lorsque les vents sont forts il n'y a pas de pollution alors que par vents faibles les épisodes photochimiques sont possibles. La détermination des périodes peut donc se faire grâce à ces deux paramètres météorologiques. Cependant, le vent n'est en général pas uniforme sur tout le domaine d'étude, et son influence peut être due soit à son intensité soit à sa direction. Cela rend l'extraction des périodes caractéristiques de la météorologie peu facile. Dans une première approche, il est plus aisé de fixer les changements météorologiques (donc les changements de période) uniquement sur la température qui, bien qu'elle ne soit pas non plus uniforme sur le domaine, est toutefois moins variable. L'étude paramétrique montre qu'une variation d'une dizaine de degrés engendre une variation d'ozone non négligeable (d'environ 15 ppb). Les périodes d'étude pourraient donc être fixées en fonction d'un changement de 10 degrés Celsius. Chaque mois serait alors divisé en plusieurs classes de 10°C. Par exemple, pour un mois de moyenne de température M les classes  $[M-20^{\circ}\text{C}, M-10^{\circ}\text{C}]$ ,  $[M-10^{\circ}\text{C}, M]$ ,  $[M, M+10^{\circ}\text{C}]$  et  $[M+10^{\circ}\text{C}, M+20^{\circ}\text{C}]$  pourraient être construites. Le poids de chaque classe dans la reconstitution du mois dépendrait ensuite du nombre d'individus dans chacune d'elles.

Donc, pour répondre à notre deuxième question *comment estimer quels mois nécessiteraient non pas un seul mais plusieurs scénarii ?*, nous choisissons de regarder le mois de Septembre, qui est un mois durant lequel les variations météorologiques ont conduit à une baisse d'ozone sur Paris. La Figure 75 présente l'ensemble des données des capteurs. Les deux premières lignes de graphiques montrent des stations urbaines, la dernière montre des stations péri-urbaines (Melun et Mantes la Joie) et rurale (Rambouillet). Les concentrations d'ozone peuvent se scinder en deux parties distinctes, le début du mois présente de fortes concentrations, alors que pour la deuxième partie du mois (à partir du 13 septembre) les concentrations ont diminué. Notons d'ores et déjà que notre méthode de sélection des jours a sélectionné le 17 septembre comme jour le plus représentatif (une des journées qui ne présente pas de pics de concentrations d'ozone) et le 3 septembre (journée du début du mois

avec de fortes valeurs d’ozone) comme le moins représentatif. Ceci paraît correct au vu des données des capteurs situés sur la région parisienne.

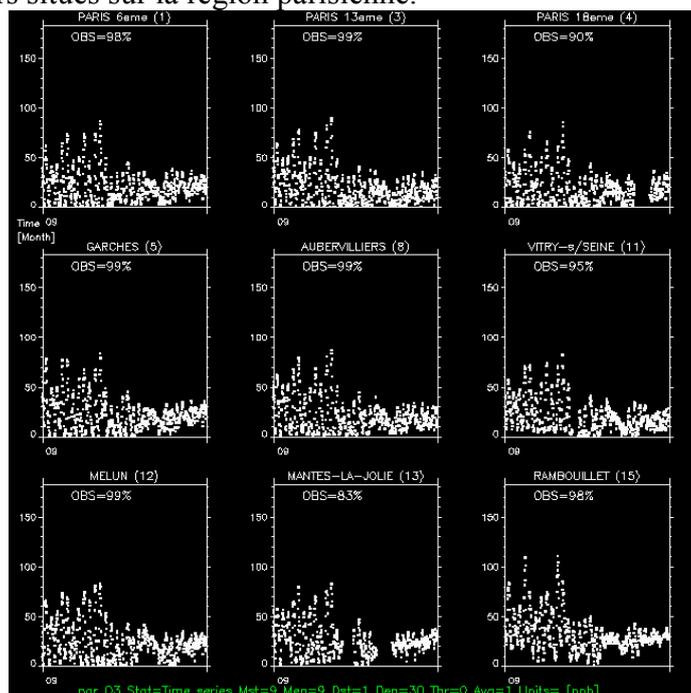
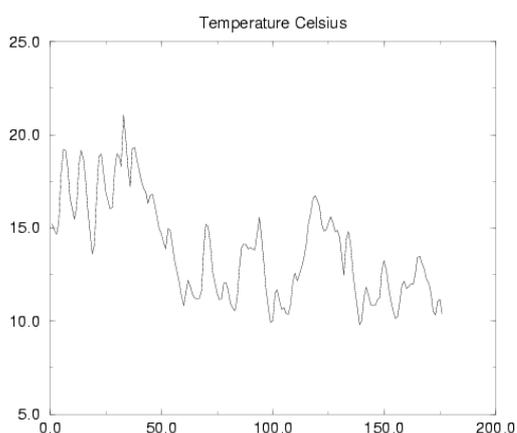


Figure 75 : Données des capteurs en ppb, pour septembre 1999 pour l’ozone.

La Figure 76 représente les variations de température survenues en Septembre 1999 sur l’ensemble du domaine d’étude. Seuls 22 jours sur 30 sont disponibles. L’abscisse du graphique représente le numéro des échéances de 3 heures de Météo France. La correspondance entre les numéros d’échéance et les jours figurent dans le tableau à côté du graphique.



<b>1<sup>er</sup> sept</b>	1-8	<b>19 sept</b>	89-96
<b>2 sept</b>	9-16	<b>20 sept</b>	97-104
<b>3 sept</b>	17-24	<b>21 sept</b>	105-112
<b>4 sept</b>	25-32	<b>22 sept</b>	113-120
<b>12 sept</b>	33-40	<b>23 sept</b>	121-128
<b>13 sept</b>	41-48	<b>25 sept</b>	129-136
<b>14 sept</b>	49-56	<b>26 sept</b>	137-144
<b>15 sept</b>	57-64	<b>27 sept</b>	145-152
<b>16 sept</b>	65-72	<b>28 sept</b>	153-160
<b>17 sept</b>	73-80	<b>29 sept</b>	161-168
<b>18 sept</b>	81-88	<b>30 sept</b>	169-176

Figure 76 : Variations de température de septembre 1999

Comme nous l’avons vu, la période est divisible en deux zones, la première avec une valeur moyenne de température environ égale à 17°C, et la deuxième égale à 12°C. On remarque que ce changement se produit pour le 14 septembre, qui est proche du jour de chute de la concentration d’ozone (entre le 11 et le 13, cf. Figure 75). Or, Millard Moreto (2001) montre que pour une baisse de température de 10°C les concentrations d’ozone baissent aussi, ce qui a été aussi confirmé par l’étude paramétrique sur la ville simplifiée (cf. Chapitre 3X). Nous avons vu dans cette étude que pour des changements de faible amplitude sur la

température, l'impact direct sur les concentrations d'ozone est linéaire : pour un changement de  $-5^{\circ}\text{C}$ , une baisse de 7 ppb est constatée. Or la baisse observée est plus importante que cela (15 à 20 ppb selon les endroits cf. Figure 75), ce qui montre que la température n'est pas le seul paramètre météorologique responsable de cette baisse.

En conclusion de cette étude du mois de septembre, si nous appliquons le critère précédemment décrit, ce mois ne comporterait que deux classes,  $[M, M+10^{\circ}\text{C}]$  pour le début du mois (du 1 au 13) ainsi que les 18 et 25 Septembre, et  $[M-10^{\circ}\text{C}, M]$  pour les autres jours.

Si l'on applique le même principe sur tous les mois, on se rend compte que tous se diviseraient en deux classes. Nous choisissons donc de diminuer la taille des classes et de leur attribuer une grandeur de  $5^{\circ}\text{C}$ . Nous obtenons alors la Figure 77. On remarque alors que le mois d'Avril possède la plus grande amplitude de température, et il demanderait 4 classes, les deux classes extrêmes seraient composées de 1 et 2 éléments. Les mois de Mai, Juin, Juillet et Août seraient composés de 3 classes, avec au plus 3 éléments dans la classe la plus éloignée de la moyenne du mois. Juin n'aurait qu'un seul élément dans cette classe extrême. Septembre serait composé de deux classes avec un point en limite de séparation de classe. Le mois de Septembre est donc un mois particulier en terme de variations météorologiques car il présente deux paliers de température, mais il ne possède pas une grande amplitude de variations.

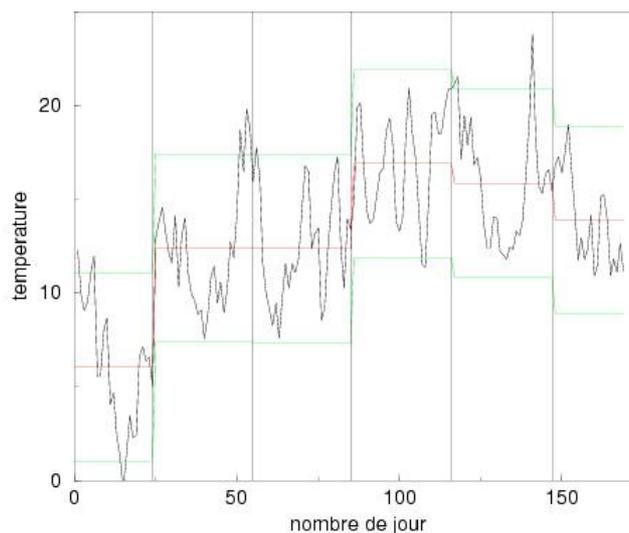


Figure 77 : Evolution de la température (en  $^{\circ}\text{C}$ ) sur les six mois. La moyenne des différents mois est tracée en rouge, en vert apparaît la moyenne des mois  $\pm 5^{\circ}\text{C}$ .

#### II.2.4.3. Influence des paramètres météorologiques sur le critère de sélection

Notre sélection s'effectue uniquement sur la météorologie. Or, au Chapitre 3, nous avons vu que certains paramètres avaient plus d'influence sur les concentrations que d'autres. C'est pourquoi, nous allons regarder si le critère de sélection privilégie un paramètre météorologique par rapport à un autre. On peut, d'ores et déjà, noter que le critère prend en compte une fois chaque paramètre excepté le vent, car ce sont ses deux composantes qui sont prises en compte. Le vent est par conséquent privilégié dans la sélection. Sur les Figure 78, Figure 79 et Figure 80, on remarque que les jours sélectionnés par la méthode (cf. Tableau 25, et numérotés en noir sur les figures) le sont principalement grâce la vitesse (U et V). Les valeurs moyennes journalières de U et V sont généralement proches de la valeur moyenne du mois alors que pour la température ce n'est pas le cas. Mais on note que pour l'humidité

relative c'est assez bien vérifié. Ceci est vrai pour le mois d'été (juillet page 116) et les mois de mi-saison (juin et septembre pages 115 et 117).

Cependant, l'étude paramétrique (cf. Chapitre 3X) et l'analyse des données des capteurs (II.2.4.2) mettaient l'accent sur l'influence marquée de la température. Il nous faut donc reconsidérer notre critère de sélection (Equation 14) de façon à diminuer la prise en compte des paramètres peu influents et augmenter celle des autres (comme la température, le vent étant déjà privilégié). Pour cela, une possibilité serait d'introduire un coefficient pondérateur  $\alpha_i$  pour chaque paramètre (cf. Equation 16) :

$$coeff_d = \sum_{ParamètresMétéo} \alpha_i \cdot \frac{|x_d^i - x^i|}{x^i}$$

Equation 16 : coefficient pondéré

Nous choisissons de centrer cette étude sur la température. Nous regardons donc si une sélection basée uniquement sur la température (paramètre météorologique influent) donnerait de meilleurs résultats.

Notre critère de sélection des journées devient alors :

$$coeff_d = \frac{|x_d^T - x^T|}{x^T}$$

Equation 17 : coefficient basé uniquement sur la température

Les jours sélectionnés deviennent alors :

Mois	Jour sélectionné avec tous les paramètres météorologiques	Jour sélectionné avec la température uniquement
Avril	2	6
Mai	5	4
Juin	9	27
Juillet	23	4
Août	24	14
Septembre	17	25

Tableau 26 : Jours sélectionnés avec tous les paramètres météorologiques et uniquement avec la température

Pour essayer de voir l'influence d'un tel changement, nous avons simulé un mois d'été (juillet) et un mois de mi-saison (septembre). Nous verrons au paragraphe IV.4 qui présente l'ensemble des résultats des simulations, que cette sélection améliore les moyennes mais détériore l'estimation des AOT.

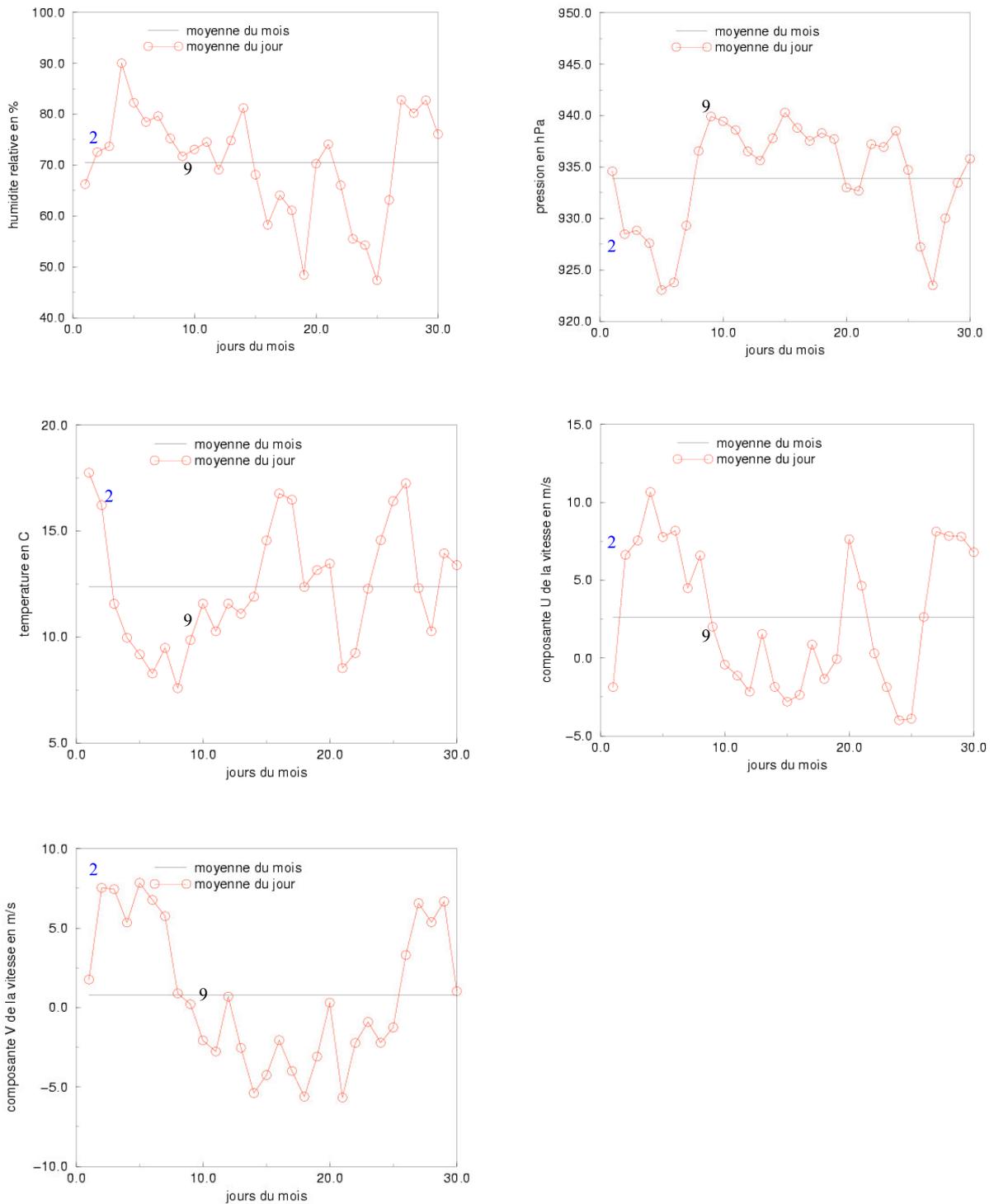


Figure 78 : La moyenne des paramètres météorologiques pour chaque jour de juin par rapport à celle du mois. En noir le jour estimé comme le plus proche de la moyenne et en bleu le plus éloigné.

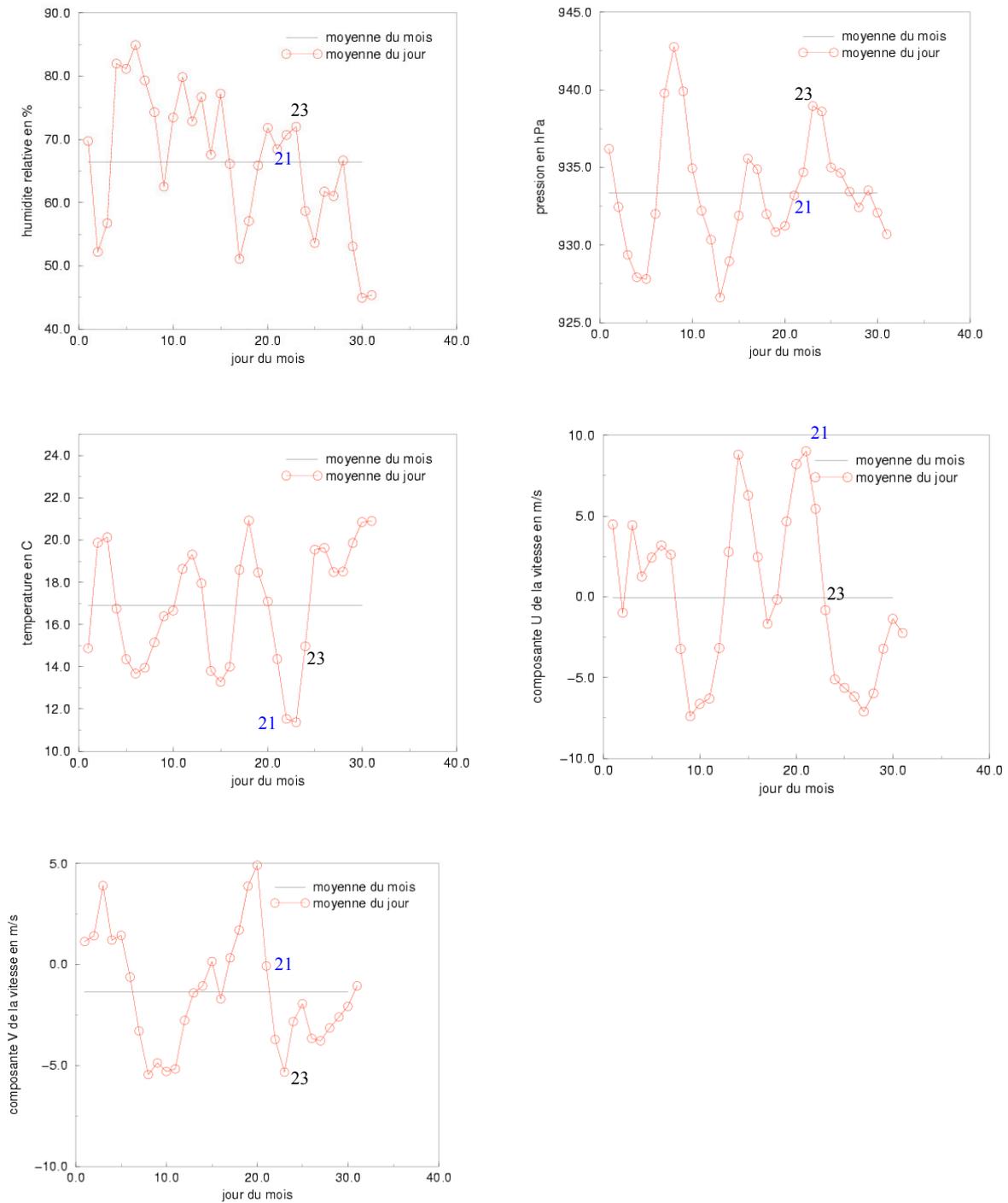


Figure 79 : La moyenne des paramètres météorologiques pour chaque jour de juillet par rapport à celle du mois. En noir le jour estimé comme le plus proche de la moyenne et en bleu le plus éloigné.

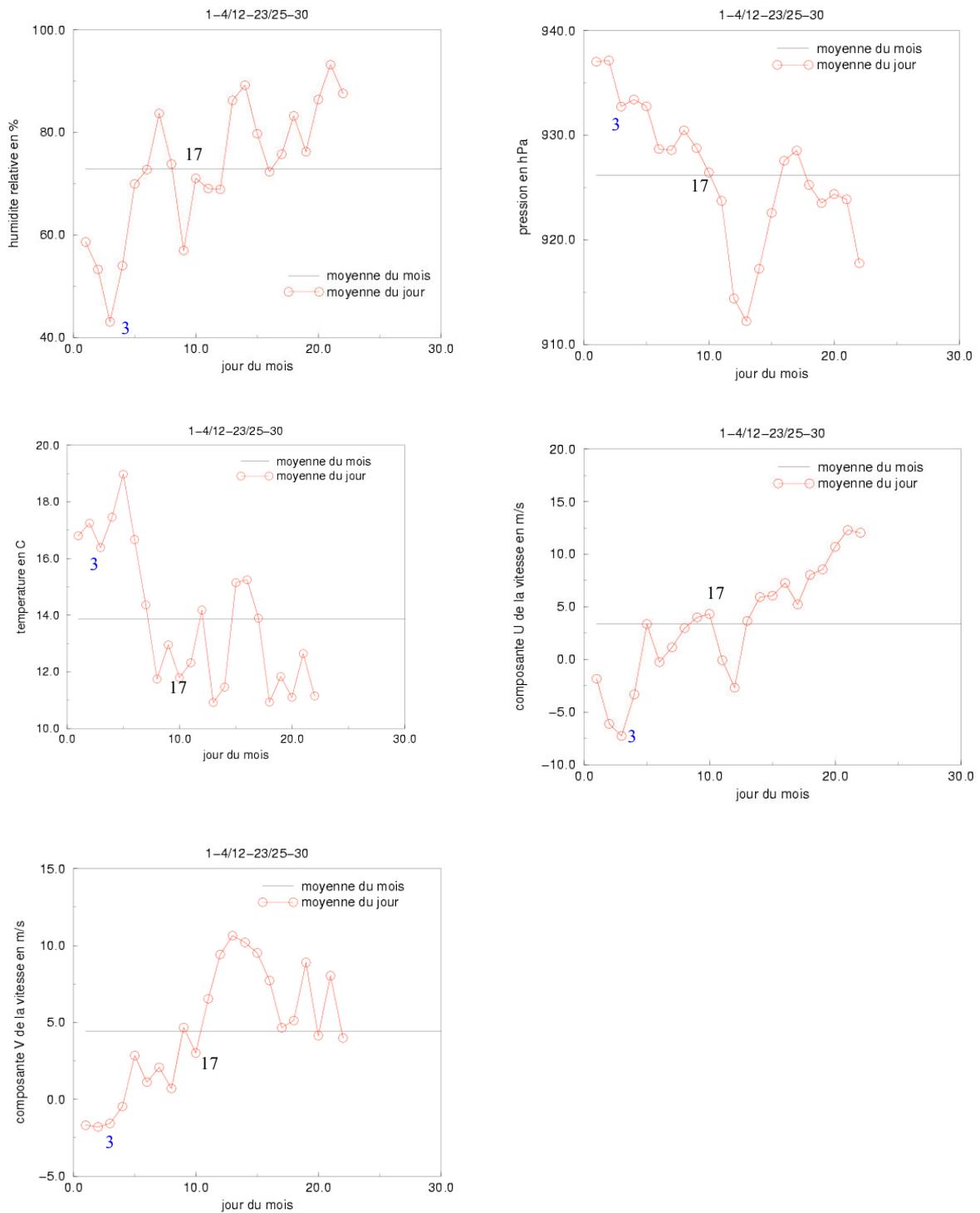


Figure 80 : La moyenne des paramètres météorologiques pour chaque jour de septembre par rapport à celle du mois. En noir le jour estimé comme le plus proche de la moyenne et en bleu le plus éloigné.

## II.3. Comparaison de notre méthode avec les classifications statistiques

### II.3.1. Comparaison théorique

Dans cette partie, nous essayerons de comparer notre méthode à celle d'Eder et al. (1994-1998), de Brook et al. (1995 [19]) et de Fernau et al. (1990 [38]). Le Tableau 27 marque les différentes étapes de la méthode d'Eder et al. en comparaison avec la nôtre.

	<b>La méthode d'Eder et al. (1994-1998)</b>	<b>Notre méthode</b>
<b>A partir des données météorologiques</b>	Sélectionne les paramètres météorologiques importants grâce à des méthodes statistiques comme l'ACP ou la « <i>single value decomposition</i> ». Au départ, ils possèdent 59 variables, grâce à l'ACP ils n'en retiennent que 5.	Garde tous les paramètres météorologiques intervenant dans le programme (T, HU, U, V et P). Nous n'utilisons pas l'ACP car nous n'avons que cinq paramètres météorologiques donnés toutes les trois heures ce qui est raisonnable.
<b>Création de classes ou de périodes</b>	Sur toutes les journées de la période à simuler, regroupe des journées en clusters grâce à une méthode en deux étapes : <i>average linkage</i> + <i>convergent k means</i>	Prend des périodes régulières d'un mois
<b>Sélection des journées à simuler</b>	Prend de façon aléatoire des journées au sein des clusters	Prend la journée la plus proche de la moyenne du mois considéré.
<b>Reconstitution de la période entière à simuler</b>	Régression linéaire ou polynomiale entre les différentes simulations de façon à prendre en compte la taille des clusters	Répétition de la journée type (simuler deux fois avec des facteurs d'émission différents pour la semaine et le week-end) sur tout le mois en alternant semaine et week-end.

Tableau 27 : Comparaison de notre méthode avec celle d'Eder et al.

Comme stipulé dans le tableau, Eder et al. font une étape supplémentaire par rapport à nous, qui est d'éliminer un certain nombre de variables météorologiques grâce aux méthodes de l'ACP ou de la « *single value decomposition* ». En effet, cette étape est indispensable pour eux s'ils veulent réduire leur nombre de variables météorologiques, dans la publication de de 1994 ([36]), ils possèdent 59 variables météorologiques et grâce à l'ACP ils n'en retiennent que cinq principales. Nous n'avons pas ce problème car nous ne possédons pas autant de paramètres météorologiques, nous pouvons donc nous permettre de tous les garder.

Dans les publications de Brook et al. (1995) et de Fernau et al. (1990), le but des études n'est pas d'analyser la concentration des polluants mais le dépôt de certaines espèces. Ils utilisent tous deux la *méthode de Ward* pour regrouper en cluster les différents jours d'étude. Fernau et al.(1990) étudient à la fois le dépôt et les trajectoires des espèces, ils comparent essentiellement trois méthodes de regroupement la *méthode de Ward*, l'« *average linkage* » et la « *centroïde* » méthode (méthode proche de l'average linkage). Ils en concluent que la méthode de Ward est la plus performante pour le regroupement de données météorologiques. Brook et al. (1995) recherchent le cluster le plus performant pour le dépôt d'espèces ( $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{NO}_3^-$ ), ils créent quatre catégories basées sur la météorologie, un cluster trié sur les *composantes u et v du vent*, un autre trié sur la *vorticité et la température*, un autre trié sur *l'humidité relative et la vorticité*, et enfin un dernier trié sur *la hauteur géopotentielle et la pression de surface*. Leur étude étant postérieure à celle de Fernau et al., ils utilisent la méthode de Ward pour le regroupement.

### II.3.2. Comparaison avec une méthode hiérarchique

Ces deux dernières études sont intéressantes pour comprendre les techniques de regroupement statistiques existantes et le classement des journées en fonction des données météorologiques, mais leurs résultats nous concernent moins que ceux d'Eder et al. puisque nous nous intéresserons aux concentrations de polluants et non pas au dépôt d'espèces. Nous allons tout de même comparer les journées sélectionnées par notre méthode avec celle que sélectionnerait une méthode hiérarchique<sup>3</sup>.

La comparaison a été menée pour le mois de juin 1999. Nous avons appliqué la classification hiérarchique à la moyenne spatiale des cinq paramètres météorologiques comme nous le faisons dans notre méthode. Il en ressort la classification de la Figure 81, sur l'axe des abscisses sont positionnés les différents jours regroupés en classes et sur l'axe des ordonnées apparaît le critère d'agrégation. Si on reprend les journées sélectionnées par la méthode (cf. Tableau 28), on constate que pour les deux sélections, multi-critères et température, les deux journées 'extrêmes' ne sont pas dans la même classe hiérarchique. Pour la sélection multicritère, le jour N°9 'le plus proche' se trouve dans la classe 2, l'autre (N°2) étant en classe 3, pour la sélection uniquement sur la température, ces deux jours sont respectivement dans les classes 3 et 1. Autrement dit, la méthode de classification hiérarchique ne regroupe pas dans la même classe les deux journées considérées comme extrêmes par notre méthode. Si on coupe à un niveau supérieur dans l'arbre de classification, on obtient deux classes : la classe 1+2 et la classe 3. Nos journées extrêmes sont alors chacune dans une classe. Notre méthode sépare donc bien les jours mais uniquement en deux classes.

	Sélection multicritère	Sélection qu'avec la température
<b>Jour le plus proche de la moyenne</b>	9 (classe 2)	27 (classe 3)
<b>Jour le plus éloigné de la moyenne</b>	2 (classe 3)	1 (classe 1)

Tableau 28 : Jours sélectionnés de juin et la classe de la classification hiérarchique dans laquelle ils se trouvent.

<sup>3</sup> Cette comparaison a été menée en collaboration avec Hervé Plaisance et André Wroblewski de l'école des mines de Douai.

On note dans la classification hiérarchique la place particulière des jours 1 et 2 désignés comme jours extrêmes par notre méthode et qui ressortent également en sous classe indépendante dans la classification hiérarchique, le 1<sup>er</sup> juin étant seul (à partir de la quatrième bifurcation) et le 2 juin étant extrême au même niveau que le 26 juin (à partir de la troisième bifurcation). De plus, si on considère les deux premières classes révélées par la méthode hiérarchique (séparées par le trait en pointillé), on remarque que les jours extrêmes désignés par notre méthode sont à chaque fois dans une classe différente (de part et d'autre du trait de séparation).

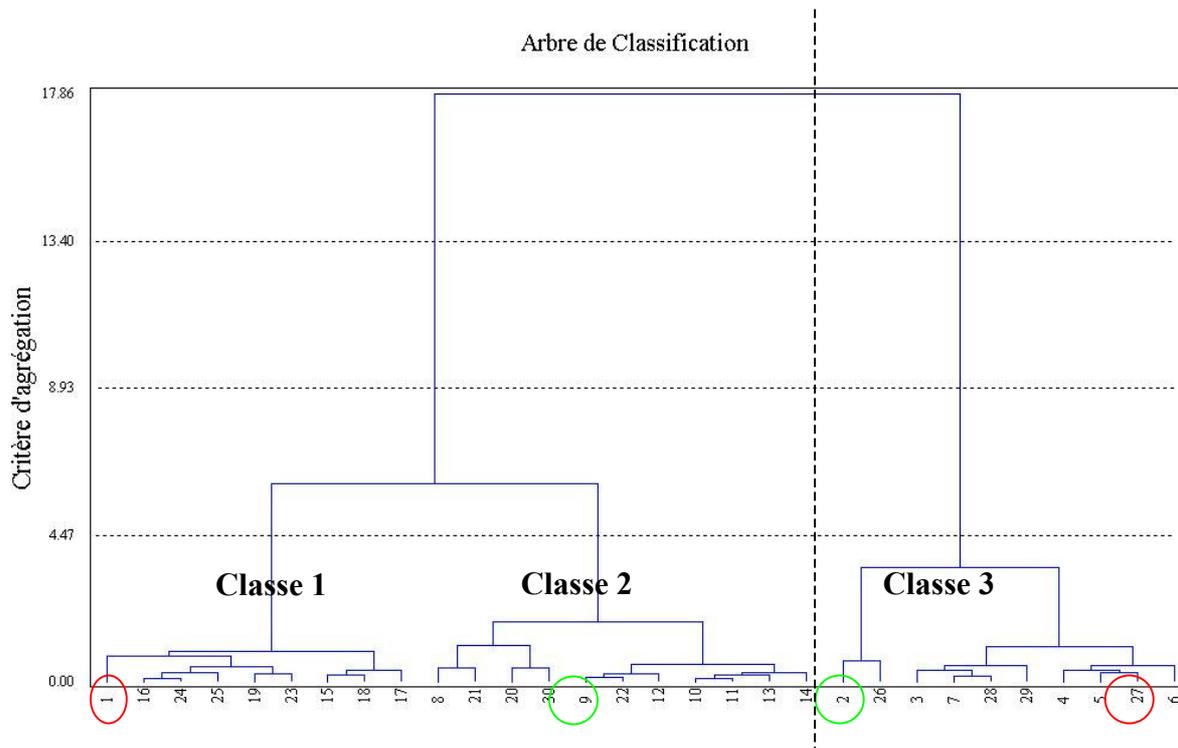


Figure 81 : Classification hiérarchique pour les journées de juin. Les jours sélectionnés avec tous les paramètres météorologiques sont entourés en vert, ceux sélectionnés uniquement sur la température sont entourés en rouge.

L'étude de la spécificité de chaque classe est illustrée sur la Figure 82. On remarque de grosses différences sur la pression et l'intensité du vent pour les classes (1+2) et 3. On note également des différences de température pouvant aller jusqu'à 5°C, ce qui n'est pas négligeable (cf. étude paramétrique). Les différences sur l'humidité ne sont quant à elles pas significatives d'après l'étude paramétrique menée au chapitre précédent. On remarque sur la figure des températures que si l'on se base uniquement sur un tri par rapport à la température, le passage de trois à deux classes se ferait par le regroupement 2+3 (courbes proches l'une de l'autre) et classe 1 resterait seule (cf. Figure 82), ce que retrouve notre méthode, le 1<sup>er</sup> juin en classe 1 et le 27 juin en classe (2+3). Il est donc probable que l'arbre de classification des jours basé uniquement sur un tri sur la température serait différent de celui obtenu pour un tri sur tous les critères météorologiques. Il y a donc un bon accord entre notre sélection et une classification hiérarchique.

La classe 1 est caractérisée par un vent de Nord Ouest et d'intensité faible (environ 3 m/s – proche de la classe 2), une humidité relative autour de 60%, une pression de 937 hPa (proche de la classe 2) et une température élevée par rapport aux deux autres scénarii de 15 °C en moyenne.

La classe 2 est identique à la première classe pour ce qui est de la pression et l'intensité du vent, sa direction est plutôt de Sud Ouest, son humidité et sa température sont plus proches du scénario 3 : 75% et 11°C (approximation).

La classe 3 a une humidité relative et une température proche de la classe 2, mais sa pression (928 hPa) est plus faible que les deux autres classes, mais cette différence ne doit pas trop influencer un calcul de TRANSCHIM car la pression entre en compte uniquement dans le calcul des coefficients de diffusion au même titre que la température et le vent. Son vent de Sud Est a une forte intensité (environ 9m/s) ce qui va changer les concentrations de polluants (moins de stagnation et donc une plus grande dispersion sur le domaine).

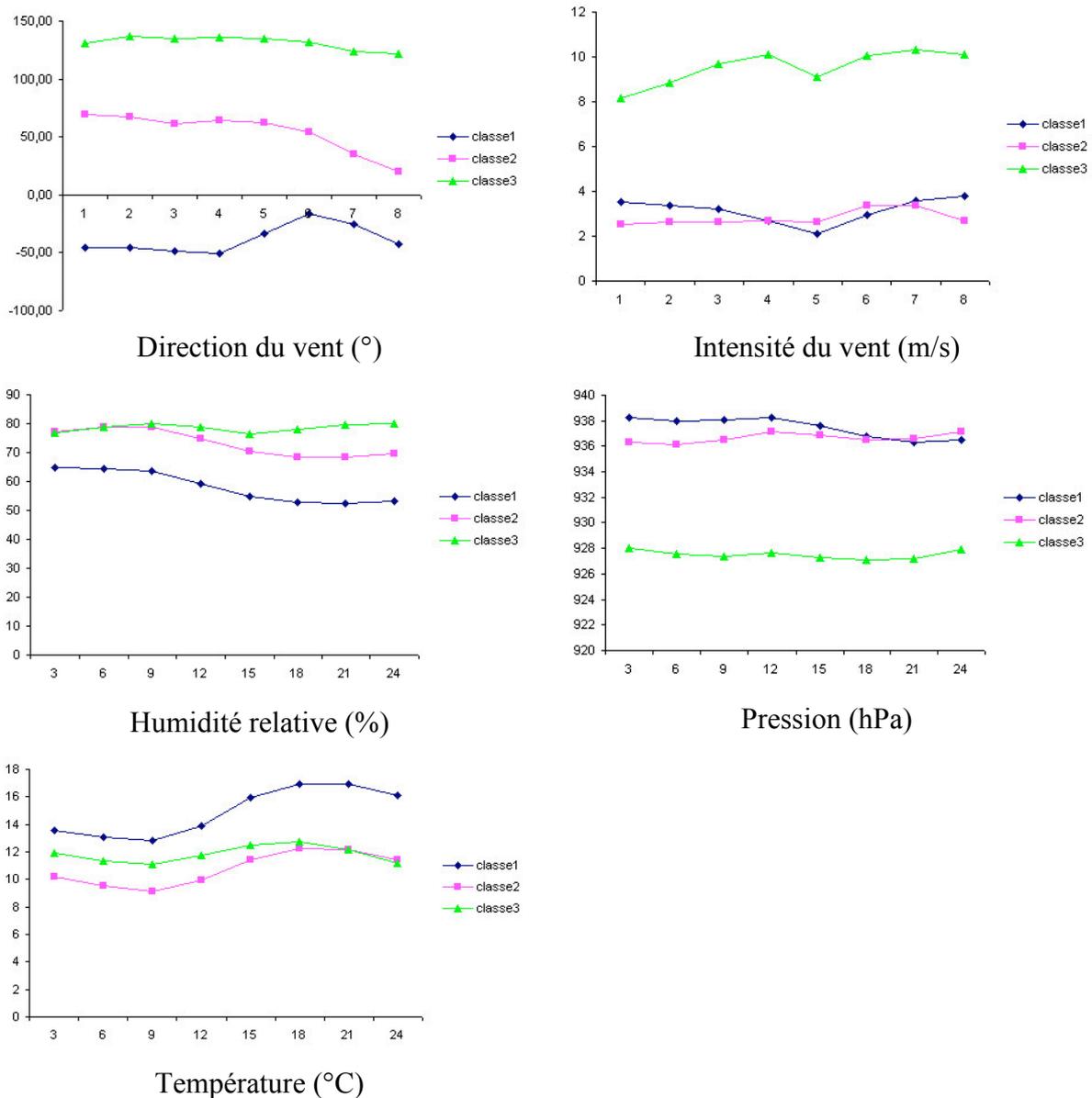


Figure 82 : Caractéristiques des classes issues de la méthode hiérarchique. L'axe des abscisses représente les échéances météorologiques (toutes les trois heures), l'axe des ordonnées donne les valeurs des paramètres météorologiques (direction du vent en degré, intensité du vent en m/s, humidité relative en %, pression en hPa et température en °C).

## II.4. Extension du critère de sélection

Comme nous l'avons évoqué précédemment, le fait de fixer arbitrairement la durée de la période peut engendrer des erreurs (manque de précision - pas assez de scénarii calculés- ou surplus de calcul). Dans le cas de simulations sur quelques mois (comme c'est le cas pour le projet CITY DLETA : six mois), il nous semble correct de ne prendre qu'un scénario par mois, c'est pourquoi nous n'avons pas appliqué l'extension que nous présentons ici. Cependant, pour des périodes plus importantes (une ou plusieurs années), il est nécessaire d'augmenter la durée des périodes (une saison par exemple - 4 mois -). Il deviendrait alors peu précis de ne prendre qu'un seul scénario pour cette période, car les changements météorologiques au cours de plusieurs mois peuvent être importants. Il faut donc revoir le critère de sélection pour qu'il donne deux jours (ou plus) au lieu d'un seul. Ce paragraphe présente une possibilité d'extension de la méthode de sélection à plusieurs jours.

On cherche à créer un critère qui donnerait le nombre de scénarii à simuler, celui-ci pouvant être différent en fonction de la période. Pour cela, il faut exprimer un coefficient qui sera le pourcentage de représentativité des journées et qui devra vérifier les points suivants :

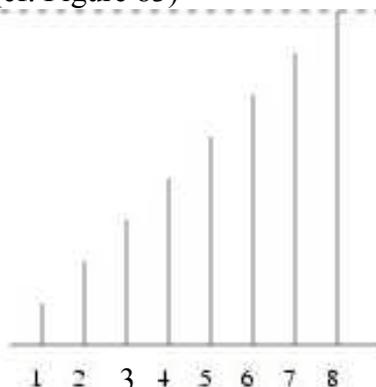
- la journée ayant un coefficient de sélection nul -Equation 14- (journée moyenne parfaite) a 100% de représentativité
- la journée ayant un coefficient de sélection le plus éloigné de la moyenne possède un coefficient de représentativité non nul (car elle représente quand même le mois).

Il en découle la formule de représentativité suivante :

$$1 - \frac{\text{Coeff}_j}{\sum_{i=1}^{\text{NombreDeJours}} |\text{coeff}_{\max} - \text{coeff}_i|}$$

Il reste ensuite à se fixer un seuil, par exemple : ne simuler que les journées représentatives de la moyenne à plus de 90%.

Etudions un cas simple pour mieux comprendre : une période comportant huit jours, dont le premier jour a un coefficient de sélection de 1, le deuxième jour un coefficient de sélection de 2, etc...(cf. Figure 83)



Journée	représentativité
1	$1 - (1/(1+2+3+4+5+6+7)) = 0.96$
2	$1 - 2/28 = 0.93$
3	$1 - 3/28 = 0.89$
4	$1 - 4/28 = 0.86$
5	$1 - 5/28 = 0.82$
6	$1 - 6/28 = 0.79$
7	$1 - 7/28 = 0.75$
8	$1 - 8/28 = 0.71$

Figure 83 : Exemple de pourcentage de représentativité

Il en ressort pour cet exemple, qu'il faut simuler deux jours, le jour 1 et 2 si on prend un seuil de représentativité égale à 90%.

Comme notre coefficient de sélection est construit avec des distances à la moyenne (valeurs absolues -cf. Equation 14-), le coefficient de sélection est obligatoirement positif.

Dans le cas de la sélection faite sur un seul paramètre, comme ce que nous avons fait avec la température, il est intéressant d'enlever la valeur absolue. On peut alors savoir si le jour est proche de la moyenne en la sous-estimant ou en la surestimant. Grâce à cela, si plusieurs jours sont sélectionnés, on peut savoir si le pourcentage de représentativité de deux jours à coefficient positif est plus avantageux que celui de deux jours à coefficient négatif ou d'un jour à coefficient positif avec un jour à coefficient négatif. Par exemple, en reprenant le même principe que pour l'exemple précédent avec cinq jours, le premier jour a un coefficient de 1, le deuxième jour a un coefficient de 2, etc., excepté que certains coefficients sont négatifs puisque la valeur absolue est retirée de la formule (cf. Figure 84), le regroupement de deux jours ne se fera pas de la même façon dans les deux cas.



Association de deux jours	Représentativité
Jour 1 + Jour 2	$1 - \frac{ 1+2 }{10} = 0.7$
Jour 1 + Jour 3	$1 - \frac{ 1-3 }{10} = 0.8$
Jour 3 + Jour 5	$1 - \frac{ -3-5 }{10} = 0.2$



Association de deux jours	Représentativité
Jour 1 + Jour 2	0.7
Jour 1 + Jour 5	$1 - \frac{ 1-5 }{10} = 0.6$

Figure 84 : Exemples de regroupement pour une sélection faite uniquement sur la température

Dans le premier cas, il vaut donc mieux simuler les jours 1 et 3, alors que dans le deuxième cas il vaut mieux prendre les jours 1 et 2. Cette fois le seuil de représentativité n'est plus de 90%.

Rappelons que pour l'étude sur six mois, dans le cadre du projet CITY DELTA, nous en tiendrons à un scénario par mois.



## Partie II :

# Résultats des simulations numériques

Cette partie concerne les résultats de simulation obtenus sur le projet CITY DELTA en appliquant le méthode des scénarii épisodiques. Elle regroupe les chapitres III, IV, V et VI.

<i>III. Cas de base et scénarii</i>	127
<b>III.1. Le cas de base et les critères de sélection des modèles</b>	127
<b>III.2. Les scénarii de réductions</b>	128
<i>IV. Validation de la méthode des scénarii sur le cas de base</i>	129
<b>IV.1. Etude des moyennes et des AOT40 fournies par TRANSCHIM, comparaison par rapport aux capteurs et par rapport au modèle CHIMERE</b>	129
<b>IV.2. Comparaison des résultats fournis par la méthode de scénarii épisodiques par rapport à ceux fournis par la simulation totale</b>	135
<b>IV.3. Etude sur les jours extrêmes</b>	140
<b>IV.4. Exploitation de l'étude paramétrique : influence de la température</b>	145
<i>V. Comparaison des résultats à ceux fournis par d'autres modèles</i>	148
<b>V.1. Comparaison entre la méthode de scénarii épisodiques et la simulation totale fournie par d'autres modèles</b>	148
<b>V.2. Etude des résultats de TRANSCHIM en fonction de la taille des mailles</b>	151
<i>VI. Les Scénarii</i>	153



### III. Cas de base et scénarii

L'étude concerne les concentrations de fond en ozone de la région parisienne (le domaine est de 300 km\*240 km). Le cas de base se déroule sur la période d'Avril à Septembre 1999. Plusieurs scénarii de réductions d'émissions sont ensuite appliqués.

#### III.1. Le cas de base et les critères de sélection des modèles

Nous utiliserons des mailles de 5 km ou 10 km suivant l'horizontale et des mailles de 50 m suivant la verticale, ce qui place notre premier niveau à 25 m de hauteur.

De façon à pouvoir procéder plus facilement à la comparaison des programmes, ceux ne possédant pas de module atmosphérique utilisent les données de Météo France (pression, température, humidité, vent, couverture nuageuse ...). Ainsi les différences observées entre les résultats des programmes ne proviennent pas des données de départ. Il en est de même pour les conditions limites, fournies par le code de calcul EMEP (Anderson-Sköld et al. [12]). Les émissions et les données relatives à la spéciation des espèces sont fournies par AirParif.

Les données d'émission sont fournies tous les 3 km, nous sommes donc obligé d'interpoler ces valeurs pour les faire coïncider avec nos mailles. Nous avons fait le choix d'une interpolation barycentrique sans contrainte (c'est à dire que la conservation de l'émission totale sur le domaine n'a pas été appliquée) sur les quatre points d'émissions réelles les plus proches de notre point de maillage. Mais comme il n'y a pas de contrainte de conservation de l'émission totale, si un point de forte émission n'est pas le plus près du point de notre maillage il n'est pas pris en compte. Toutefois, nous avons cherché à estimer l'erreur que pouvait occasionner notre interpolation en calculant sur un cas particulier la différence entre les résultats pour une résolution spatiale de 10 km et ceux pour 5 km. Nous obtenons un écart relatif de 1.2% sur l'émission totale de NO, à 12H en avril.

L'agrégation des différentes espèces pour le module chimique (Melchior) a été faite par la méthode de Middleton et al. (1990 [68]). Aucune émission biogénique ne figure dans cet inventaire. Thunis et al. (2000 [93]) montrent que cela influence peu les résultats, mais peut créer un décalage en temps des pics d'ozone. Or, comme nous nous intéresserons ici plus à des valeurs moyennes, les résultats ne devraient pas être trop influencés par ce manque. Nous n'avons donc pas reconstruit d'inventaire biogénique.

Le calcul des coefficients de diffusion se fait grâce à la paramétrisation de Louis (1979) (cf. Annexe 5). Nous avons pris comme vitesse de déposition sèche  $8.10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$  pour l'ozone,  $2.10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$  pour  $\text{HNO}_3$ ,  $8.10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$  pour  $\text{SO}_2$  et  $3.10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$  pour les PAN (Fraigneau 1996). Pour initialiser les valeurs nous procédons à l'interpolation des données d'EMEP sur tout le domaine, nous calculons deux jours et nous prenons les résultats du 2<sup>ème</sup> jour, afin de permettre le mélange chimique. S'il n'y avait pas de chimie, il faudrait un vent moyen sur la première journée de  $2.7 \text{ m.s}^{-1}$  (car le domaine faisant 240 km) pour que les conditions initiales soient sorties du domaine, ce qui est vérifié pour tous les jours sélectionnés de notre méthode (cf. Tableau 25).

La météorologie est fournie tous les  $0.1^\circ$  et elle est interpolée sur la grille de calcul de la même manière que les émissions.

La validation des modèles se fait sur les données des capteurs de la région étudiée. La Figure 85 montre la localisation des capteurs sur le domaine entourant Paris. Différents critères permettent de comparer les valeurs calculées par rapport aux capteurs, par exemple les AOT40 et AOT60, le nombre de jours de dépassement des seuils, les différentes moyennes (de jour, de nuit, horaire, sur le mois, sur les six mois d'étude ...).

Paris 6 <sup>ème</sup>	1	Gennevilliers	6	Vitry sur Seine	11
Paris 7 <sup>ème</sup>	2	Neuilly sur Seine	7	Melun	12
Paris 13 <sup>ème</sup>	3	Aubervilliers	8	Mantes la jolie	13
Paris 18 <sup>ème</sup>	4	Bobigny	9	Mont Geron	14
Garches	5	Tremblay France	10	Rambouillet	15

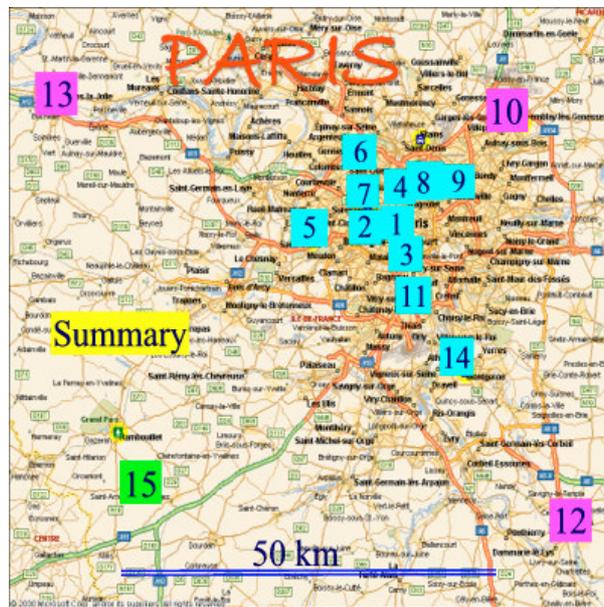


Figure 85 : Position et nom des capteurs sur Paris

### III.2. Les scénarii de réductions

Au total cinq scénarii de réductions ont été imaginés. Les coefficients présentés dans le Tableau 29 sont les coefficients à appliquer par rapport au scénario CLE (Current Legislation Emission) qui est le premier scénario de réduction.

#### Scénario 1 : CLE (Current Legislation)

C'est le scénario respectant la législation actuelle de diminution des émissions.

#### Scénario 2 : Réduction des NOx

Ce scénario impose la réduction maximale faisable (Maximum Feasible Reduction =MFR) des émissions de NOx.

#### Scénario 3 : Réduction des NOx

Ce scénario regroupe le scénario 1 et le scénario 2 en les moyennant pour les émissions de NOx. (NOx (CLE+MFR)/2)

**Scénario 4 : Réduction des VOC**

Comme pour le scénario 2, celui-ci correspond à la réduction maximale faisable de VOC (et non plus des NOx). VOC MFR.

**Scénario 5 : Réduction de tout**

Ce scénario correspond au regroupement des scénarii 2 et 4, c'est à dire une réduction de NOx et VOC au maximum.

Emissions	Coefficient Scénario 2	Coefficient Scénario 3	Coefficient Scénario 4	Coefficient Scénario 5
NOx sources>50m	0.6889	0.8441	1.0	0.6889
NOx sources<50m	0.2958	0.6479	1.0	0.2958
NOx trafique routier	0.9286	0.9643	1.0	0.9286
VOC sources<50m	1.0	1.0	0.6438	0.6438
VOC sources>50m	1.0	1.0	1.0	1.0
VOC trafique routier	1.0	1.0	0.8108	0.8108

Tableau 29 : Coefficients de réduction d'émission pour les différents scénarii de réduction

#### IV. Validation de la méthode des scénarii sur le cas de base

Nous calculons la pollution photo-oxydante sur l'Île de France sur six mois, d'avril à septembre inclus, avec la méthode de scénarii épisodiques expliquée précédemment. Dans cette validation du cas de base (avril à septembre 1999), nous ne comparerons nos résultats aux capteurs qu'avec certains critères, car notre méthode ne nous le permet pas. En effet, le repérage des extremums des mois (*maximum et minimum*) ne nous est pas possible puisqu'il correspondrait au maximum et au minimum d'une seule journée, celle qui est sélectionnée pour être proche de la moyenne météorologique. De plus, le *nombre de jours de dépassement* des seuils ne peut pas être pris en compte, puisque tous les jours ne sont pas calculés. On se compare donc essentiellement à la moyenne et aux AOT qui sont des valeurs cumulées.

Nous avons utilisé le mécanisme Melchior de façon à pouvoir comparer les résultats de TRANSCHIM avec ceux de CHIMERE (Schmidt H. et al. 2001 [79], Vautard et al. 2001 [95]) qui utilise également ce mécanisme.

##### IV.1. Etude des moyennes et des AOT40 fournies par TRANSCHIM, comparaison par rapport aux capteurs et par rapport au modèle CHIMERE

Dans cette partie, nous comparons les résultats de TRANSCHIM avec une résolution de 5 km aux mesures des capteurs. Pour cela, étudions les AOT40 (cf. Figure 86) et la moyenne sur six mois (cf. Figure 87). Les figures sont structurées de la même façon que précédemment, c'est à dire que les deux premières lignes de figures représentent des stations urbaines, la troisième ligne représente les stations péri-urbaines (Mantes la jolie et Melun) et rurale (Rambouillet). En blanc sont représentées les observations, en bleu les résultats de TRANSCHIM avec une résolution de 5km. Le pourcentage en haut de chaque station représente le pourcentage de données de mesures disponibles sur cette station, par exemple pour Paris06 il y a 98% des données disponibles sur les six mois de mesures.

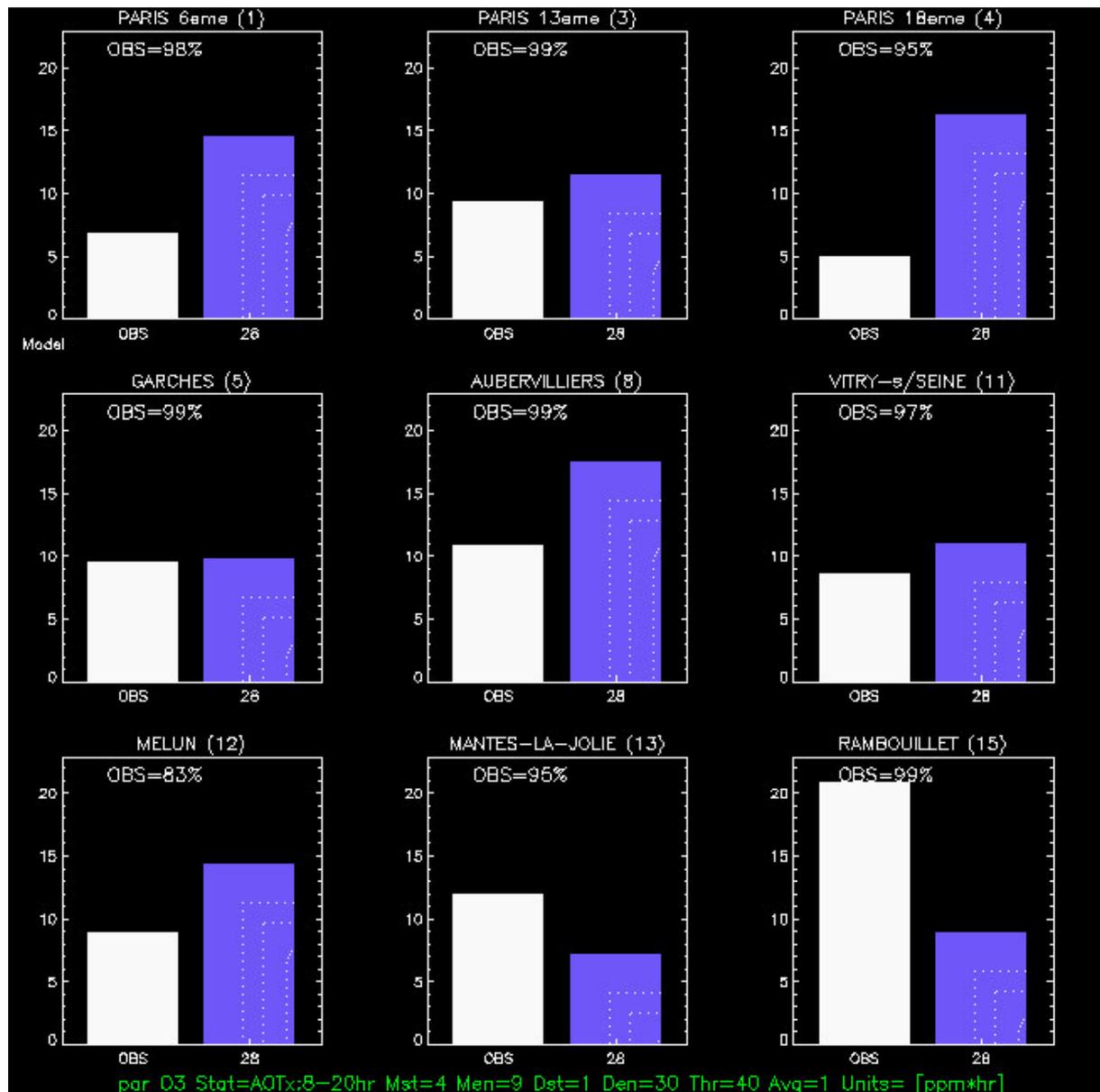


Figure 86 : AOT40 (en ppm.h) sur les six mois pour TRANSCHIM 5 km (N° 28 en bleu)

Les AOT40 (ppm.h) sont ici calculés localement (à l'emplacement d'un capteur et non pas sur tout le domaine comme dans le Chapitre 3X). On remarque qu'ils sont plus ou moins bien estimés en fonction de l'endroit. Une erreur d'un facteur deux existe sur Paris 6, et les erreurs maximales sont pour Rambouillet et Paris18. Ce dernier point montre que les AOT40 ne sont pas mieux estimés sur une zone plutôt qu'une autre (rurale ou urbaine), Mantes La Jolie étant bien estimée alors que Rambouillet ne l'est pas. Sur l'ensemble des capteurs, les résultats sont satisfaisants sachant que les AOT sont calculés sur une seule journée (la journée représentative) et non sur 30 jours.

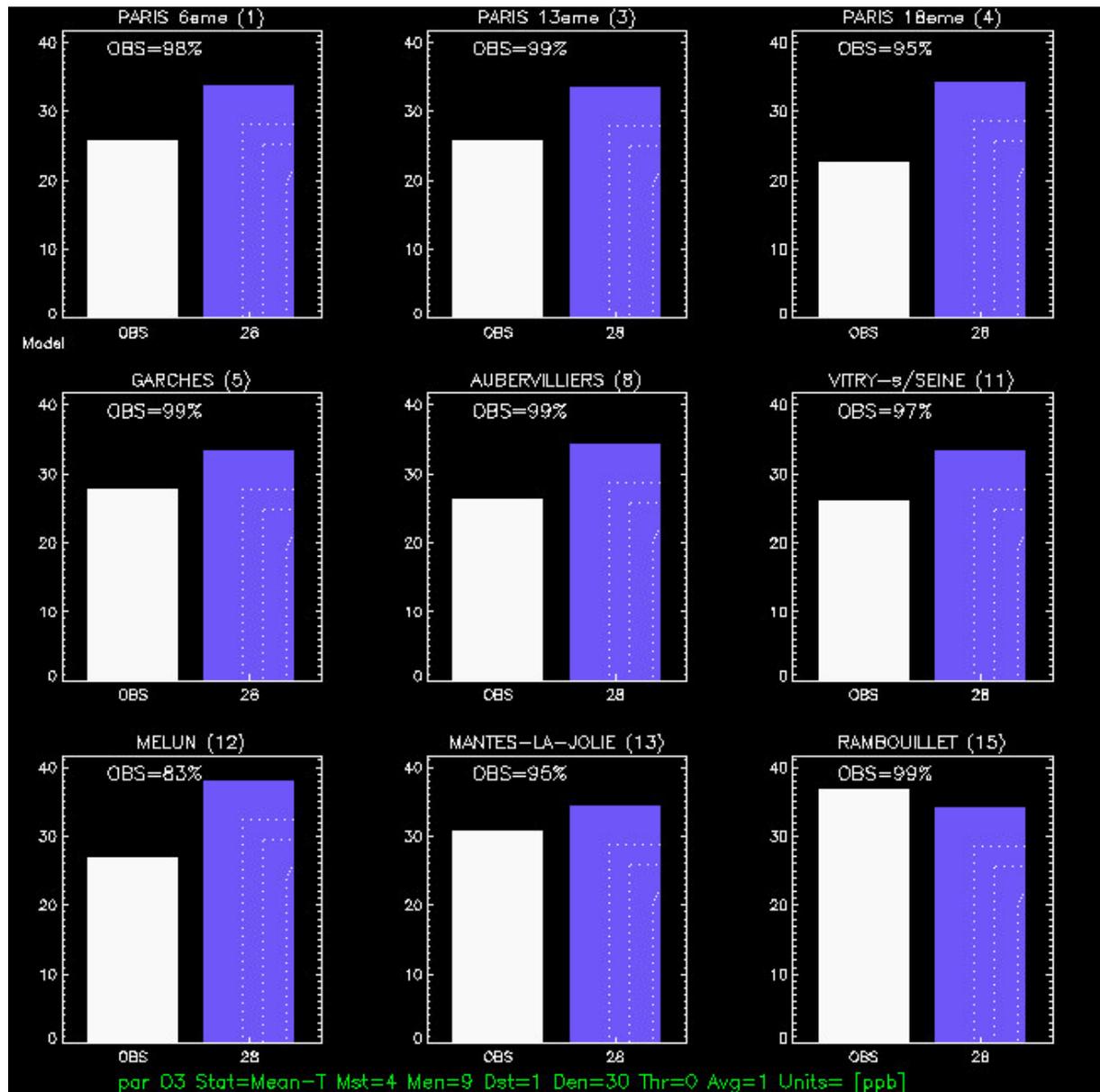


Figure 87 : Moyenne (en ppb) sur les six mois pour TRANSCHEM 5 km (N° 28 en bleu)

Les écarts sur la moyenne (Figure 87) sont moins importants que ceux sur les AOT40. On remarque alors une tendance à surestimer les concentrations d’ozone sur les zones urbaines. Mais dans l’ensemble la moyenne reste bien représentée, puisque les écarts les plus grands sont d’une dizaine de ppb.

Nous allons regarder plus en détail, mois par mois, l'évolution des AOT40 (cf. Figure 88) et de la moyenne. Nous faisons figurer les résultats de CHIMERE pour savoir si les surestimations ou sous-estimations constatées sont générales ou liées à TRANSCHIM (N° 28). Les figures sont organisées comme précédemment les deux premières lignes montrent des stations urbaines, la troisième montre des stations péri-urbaines (Melun et Mantes la Jolie) et rurale (Rambouillet). Sur chacun des sites de mesures figurent, de gauche à droite, les mesures des stations (en blanc), le programme CHIMERE avec une résolution de 5 km (N° 08 en vert) et TRANSCHIM (N°28 en bleu).

Pour les AOT40, on remarque une surestimation (excepté sur Rambouillet) pour les mois d'avril, mai et juin, mais celle-ci est présente sur les résultats de CHIMERE et peut donc provenir des conditions d'entrées (conditions limites, conditions initiales ou émissions). Le mois de juillet est mieux estimé sur les capteurs de ville mais reste plutôt sous estimé en campagne, ce qui peut s'expliquer par le fait que juillet est un mois chaud (fortes températures) et donc un mois où il y a des extrema de concentration (pics de pollution à l'ozone). Or, notre méthode ne détecte pas les pics, car elle calcule une journée moyenne. Par conséquent, ses valeurs d'AOT40 (somme des dépassements de 40 ppb), en été, sont minimisées. Cette minimisation apparaît également au mois d'août, mais deux stations présentent une forte surestimation (Paris 18 et Aubervilliers). Quant au mois de septembre, on peut remarquer une forte surestimation générale (zones urbaines et rurales) de la part de TRANSCHIM et qui n'apparaît pas pour CHIMERE. Cette surestimation est donc propre à notre code de calcul. Mais, comme nous l'avons vu précédemment le mois de septembre présentait des particularités au niveau des variations météorologiques et nécessite peut-être de faire plusieurs scénarii pour prédire de façon plus précise les AOT40.

En ce qui concerne les moyennes en ozone, les mois d'avril, mai, juin et juillet restent correctement calculés, il y a une légère surestimation présente pour tous les modèles sur la ville en avril, mai et juin. Les mois d'août et septembre présentent eux une forte surestimation. Les résultats obtenus sur les moyennes sont très satisfaisants.

On remarque une tendance générale de TRANSCHIM de surestimer les concentrations d'ozone (avril, mai, juin, août et septembre) exception faite pour juillet.

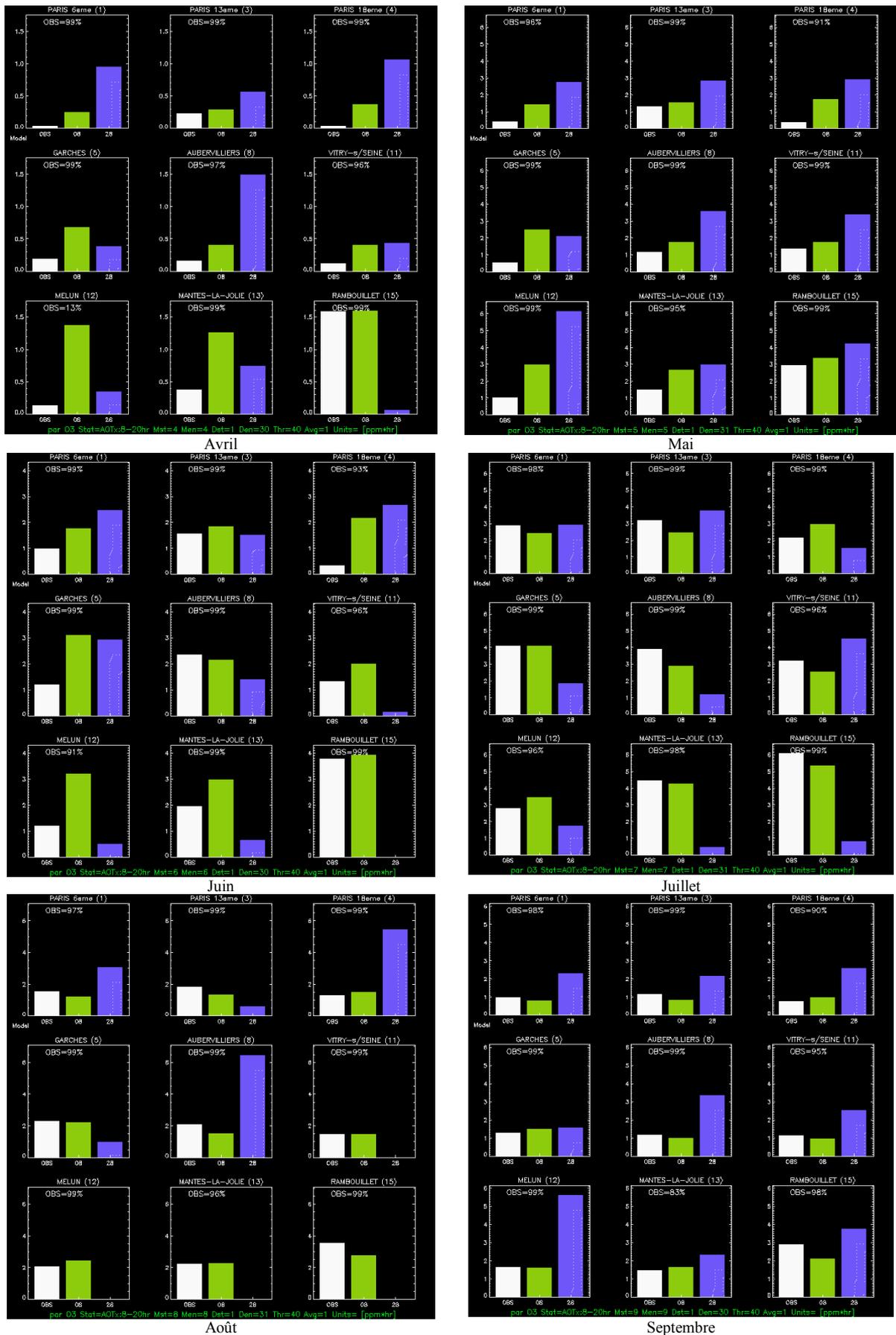


Figure 88 : AOT40 (en ppm.h) mois par mois. Les mesures des stations (blanc), CHIMERE (N° 08 en vert) et TRANSCHIM (N°28 en bleu).

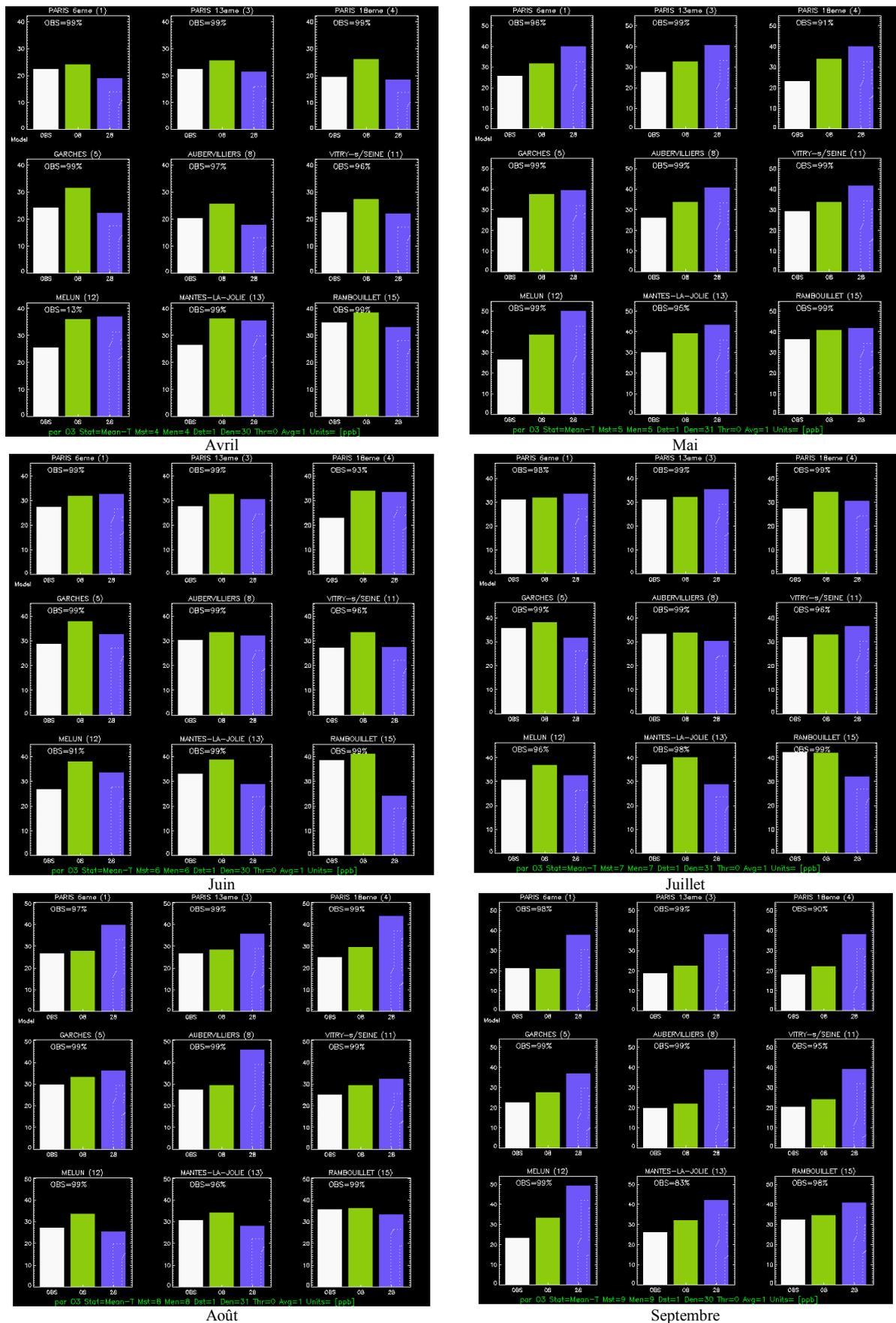


Figure 89 : Moyenne (en ppb) mois par mois. Les mesures des stations (blanc), CHIMERE (N° 08 en vert) et TRANSCHEM (N°28 en bleu).

## IV.2. Comparaison des résultats fournis par la méthode de scénarii épisodiques à ceux fournis par la simulation totale

De façon à estimer quelle perte d'informations nous avons avec une méthode de scénarii épisodiques, nous avons comparé les résultats à ceux d'une simulation totale. Pour cela, nous avons calculé complètement trois mois : avril, juin et septembre. Nous rappelons que dans les deux cas, scénarii épisodiques ou simulation totale, le modèle utilisé est TRANSCHIM.

Les résultats sont tracés sont les Figure 90, Figure 91 et Figure 92 pages 137, 138 et 139. Les observations sont notées OBS (en blanc), les résultats de simulation faite avec TRANSCHIM sur une résolution spatiale de 5km en utilisant la méthode de scénarii épisodiques sont numérotés 28, ceux obtenus par une simulation totale sont le N°37. Pour comparaison, sont aussi reportés les résultats des simulations totales du programme CHIMERE avec une résolution spatiale de 50 km (N°01) et de 5 km (N°08). Sur chaque figure deux planches sont présentées, les moyennes (a) et les AOT40 (b), organisées de la même façon que précédemment (les stations urbaines sont sur les deux premières lignes et les stations péri-urbaines (Melun et Mantes la Jolie) et rurale (Rambouillet) sont sur la troisième ligne).

Pour le mois d'avril (cf. Figure 90), les moyennes fournies par la méthode des scénarii épisodiques sont inférieures à celles fournies par la simulation totale en zone urbaine, c'est l'inverse mais de façon moins marquée pour les autres capteurs (Melun, Mantes la Jolie et Rambouillet). On remarque que les simulations totales surestiment légèrement les zones urbaines et péri-urbaines. Pour les AOT40 (b), les résultats donnés par la simulation complète sont en général supérieurs à ceux fournis par la méthode des scénarii épisodiques. A Rambouillet (zone rurale), la simulation totale est en meilleur accord avec les observations. On peut remarquer que les simulations totales obtenues avec le modèle CHIMERE surestiment également les AOT des zones urbaines et péri-urbaines, par contre le résultat de CHIMERE 5km pour la station rurale est excellent.

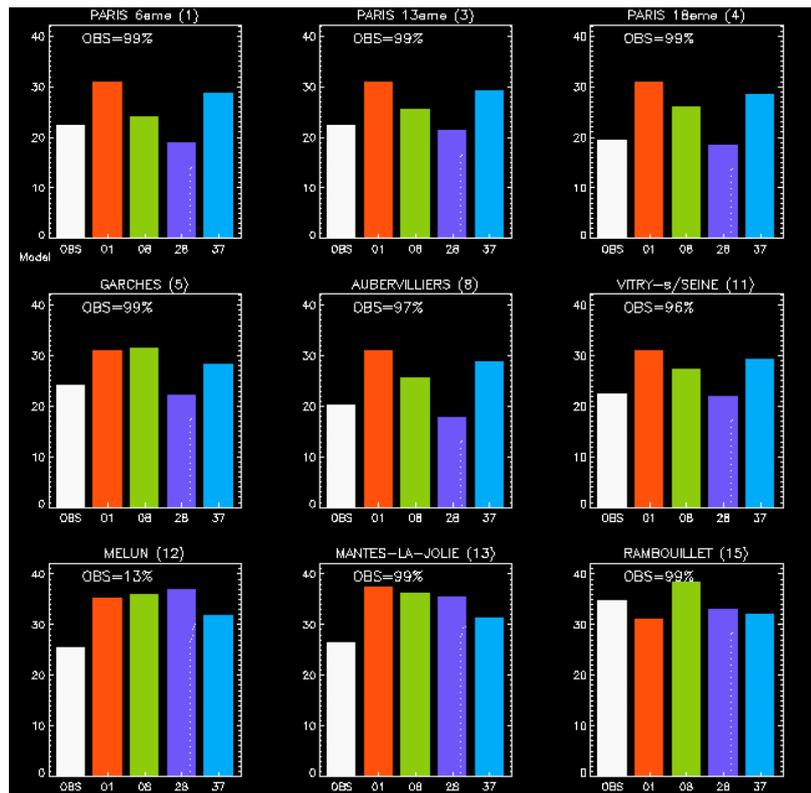
Pour les moyennes du mois de juin (cf. Figure 91 (a)), on remarque que sur les zones urbaines, les deux types de simulation surestiment légèrement les observations. On note que l'accord avec la station rurale de Rambouillet s'améliore avec la simulation totale. En zone urbaine, la méthode de scénarii épisodiques donne des résultats plus faibles que la simulation totale ce qui lui confère un meilleur accord avec les observations. Globalement, les moyennes d'ozone du mois de juin sont bien estimées que ce soit par une simulation totale ou par une méthode de scénarii épisodiques, mais les résultats de la simulation totale sont toujours supérieurs à ceux de la méthode des scénarii. Ceci se retrouve aussi pour les valeurs des AOT40. Les résultats de la simulation totale surestiment les valeurs au niveau des stations urbaines, on note ainsi que sur certains capteurs urbains (Paris06 et Paris13) la méthode des scénarii épisodiques donne de meilleurs résultats que la simulation totale. De façon générale, la simulation par la méthode de scénarii épisodiques reste acceptable en comparaison avec les autres résultats, sauf sur Rambouillet où la simulation totale donne un meilleur résultat à la fois pour les moyennes et pour l'AOT40.

Pour le troisième mois de comparaison, septembre (cf. Figure 92), on retrouve cette tendance à surestimer les zones urbaines pour les deux types de simulation. Mais la situation est différente de celle du mois de juin pour les moyennes. La simulation totale donne des résultats inférieurs à ceux de la méthode des scénarii et ils sont plus proches des observations quel que soit le capteur. Pour les AOT40, la méthode de scénarii épisodiques montre une forte

surestimation générale qui atteint son maximum sur Melun. Visiblement le jour sélectionné donne des résultats trop forts aussi bien pour la moyenne que pour l'AOT40, il possède apparemment des maxima trop élevés. On peut remarquer que les résultats de la simulation totale sont plus contrastés, ils ne redonnent pas systématiquement cette surestimation des AOT, ce qui améliore par rapport à juin l'accord avec les observations, excepté le cas de la station rurale de Rambouillet où l'on constate que la simulation totale n'améliore pas la prédiction. Sur le mois de septembre, le programme CHIMERE fournit des résultats en meilleur accord avec les observations.

En résumé, une surestimation des concentrations sur les zones urbaines est constatée sur les résultats de TRANSCHIM que la période soit calculée totalement ou avec une méthode de scénarii épisodiques. La méthode de scénarii épisodiques a tendance à sous-estimer les AOT40 et les moyennes par rapport à la simulation totale, pour avril et juin, mais ces résultats restent tout à fait acceptables. Septembre se place à part, car la méthode de scénarii épisodiques montre des concentrations plus fortes que la simulation totale. Globalement, l'écart constaté entre les résultats issus de la simulation totale et ceux issus de la méthode de scénarii épisodiques reste faible dans la majeure partie des cas pour les moyennes, les écarts sont plus visibles sur les AOT40, notamment sur Melun en septembre. De façon générale, la simulation totale donne un meilleur accord par rapport aux observations, mais la méthode de scénarii épisodiques donne des résultats acceptables pour la moyenne. Ils sont plus contrastés pour les AOT quand on les analyse mois par mois, mais sur l'ensemble des six mois, les valeurs sont correctes, ce qui est certainement dû à des compensations d'erreurs entre les différents mois.

(a)  
moyenne



(b)  
AOT40

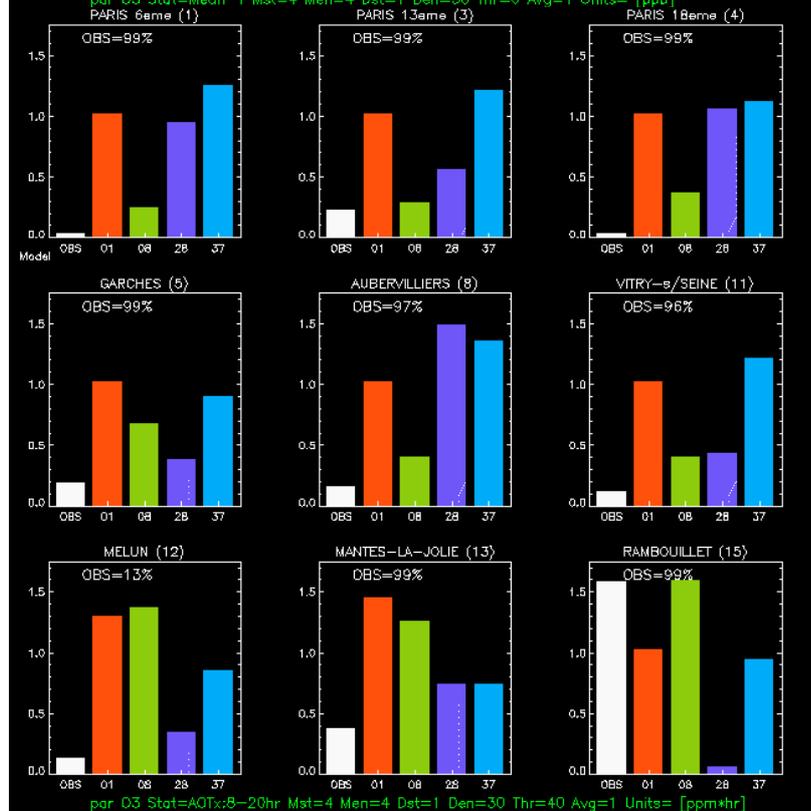
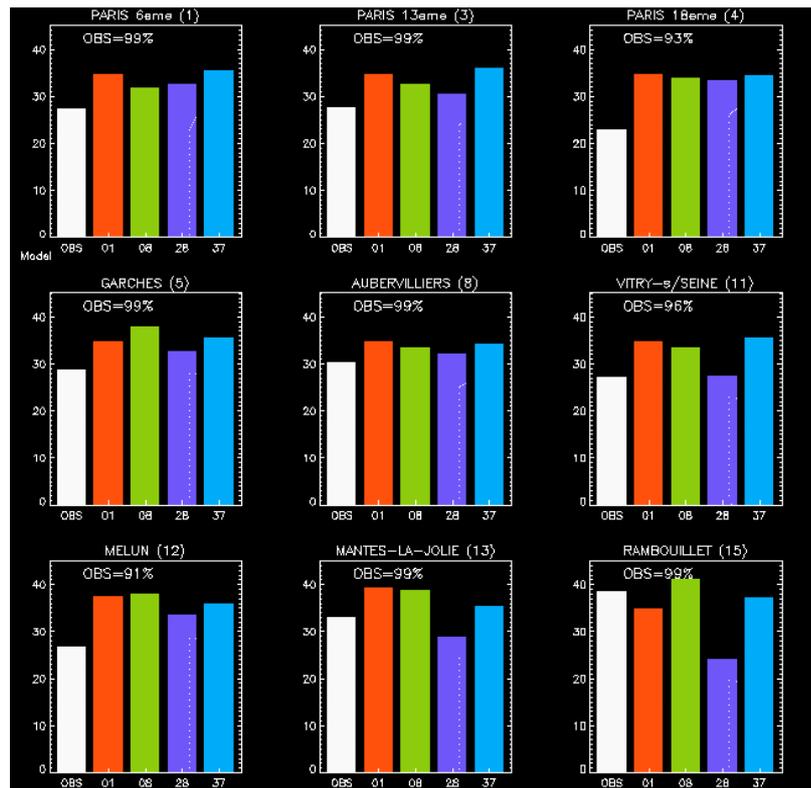


Figure 90 : Moyenne (en ppb) et AOT40 (en ppm.h) pour le mois d'avril.  
N°01 CHIMERE 50 km, N°08 CHIMERE 5km, N°28 TRANSCHIM scénario épisodique et  
N° 37 TRANSCHIM 5km simulation totale

(a)  
moyenne



(b)  
AOT40

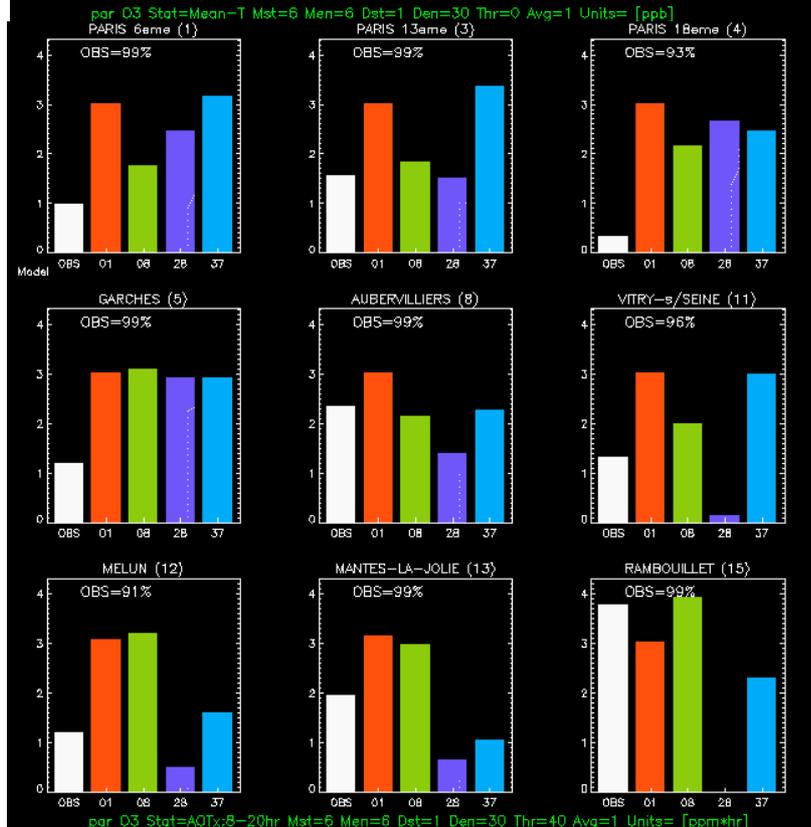


Figure 91 : Moyenne (en ppb) et AOT40 (en ppm.h) pour le mois de juin.  
 N°01 CHIMERE 50 km, N°08 CHIMERE 5km, N°28 TRANSCHIM scénario épisodique et  
 N° 37 TRANSCHIM 5km simulation totale

(a)  
moyenne

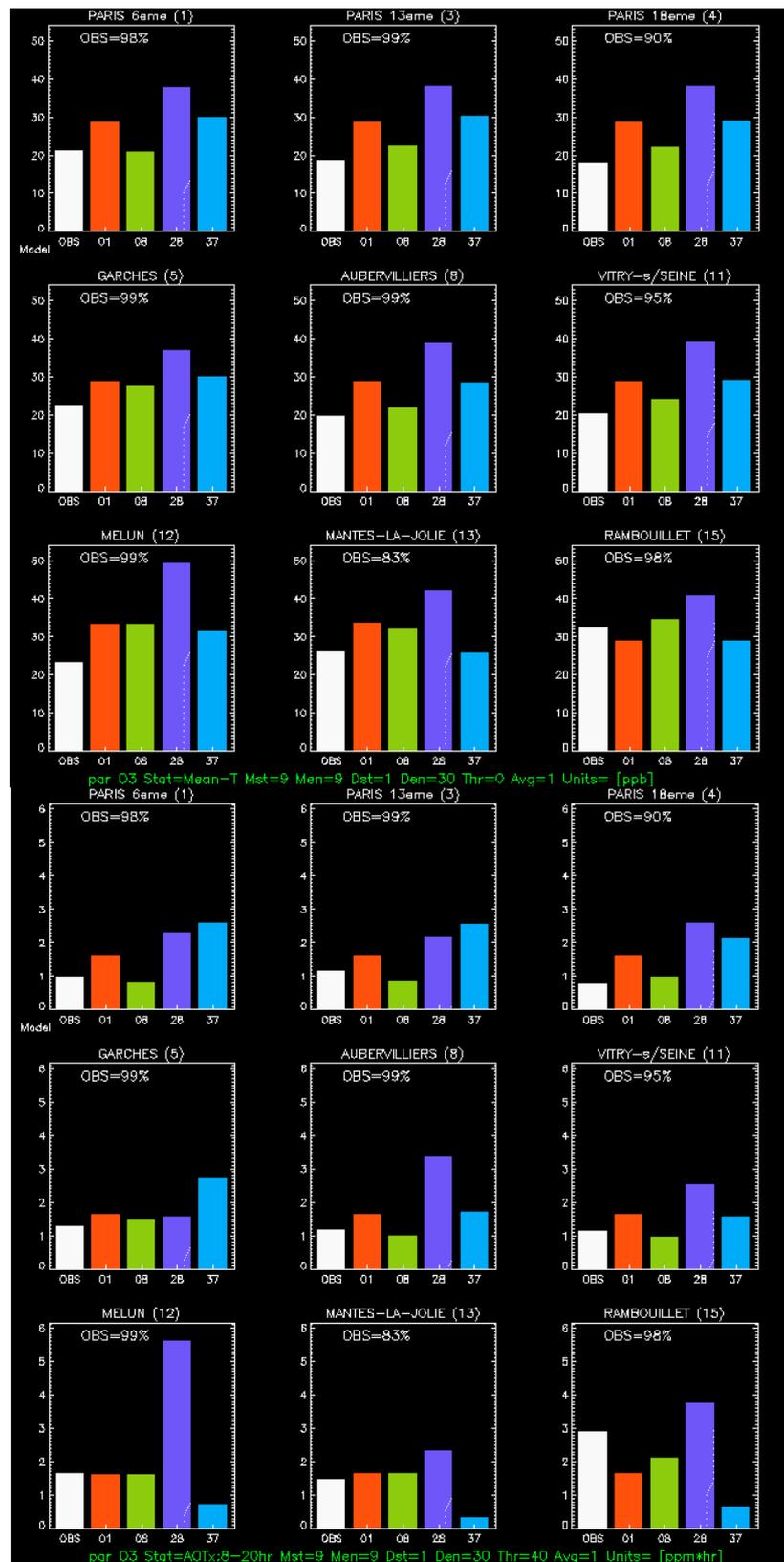


Figure 92 : Moyenne (en ppb) et AOT40 (en ppm.h) pour le mois de septembre.  
 N°01 CHIMERE 50 km, N°08 CHIMERE 5km, N°28 TRANSCHIM scénario épisodique et  
 N° 37 TRANSCHIM 5km simulation totale

### IV.3. Etude sur les jours extrêmes

Le critère de sélection nous donne un classement des jours du plus proche au plus loin de la moyenne du mois. Le Tableau 25 donne les deux jours extrêmes pour chaque mois. Il nous est donc possible de comparer les résultats de simulation pour ces deux jours afin de voir s'il existe des différences importantes et significatives entre les deux types de résultats. Nous calculons le rapport  $R = \text{coeff}_{\text{JourLePlusEloigné}} / \text{coeff}_{\text{JourLePlusProche}}$  pour voir si les deux jours extrêmes sont très différents. Plus ce rapport est grand, plus les deux jours possèdent des caractéristiques météorologiques différentes.

Mois	R	Mois	R
Avril	5.37	Juillet	4.35
Mai	3.34	Août	3.35
Juin	3.64	Sept	3.28

Tableau 30 : Rapport des valeurs des critères de sélection pour les jours extrêmes de chaque mois

Finalement, on remarque que le rapport vaut en moyenne 3.9, et que mis à part avril les valeurs ne sont pas très dispersées pour les autres mois. Cela signifie que, excepté avril, il n'existe pas de mois où la météorologie a été très variable. Par conséquent les deux journées extrêmes ne devraient pas être très différentes. Le mois possédant le coefficient le plus faible est le mois de septembre, c'est donc en théorie le mois où les deux calculs devraient être proches. Nous calculons donc les deux jours extrêmes du mois de septembre afin d'estimer ce que représente en terme de pollution un faible écart, au sens de notre critère. Pour compléter cette analyse, un autre mois intermédiaire est étudié, le mois de juillet.

Sur les Figure 78, Figure 79 et Figure 80 (pages 115 à 117) ont été présentés les jours considérés par la méthode de sélection comme les moins représentatifs pour les mois de juin (le 2), juillet (le 21) et septembre (le 3)(en bleu sur les figures). On remarque que les paramètres qui entraînent cette sélection du jour le plus éloigné de la moyenne ne sont pas identiques d'un mois à l'autre. Par exemple, pour le mois de juin, la température et la composante V de la vitesse du vent deviennent éloignées de la moyenne, mais pour les autres paramètres de ce même mois, d'autres jours sont plus extrêmes. Pour juillet, la température et la composante U de la vitesse du vent sont éloignées de la moyenne, par contre pour la pression le jour extrême est plus proche de la moyenne que le jour sélectionné comme le plus représentatif. Pour septembre, cette fois-ci, c'est l'humidité relative, et les deux composantes de la vitesse qui entraînent le rejet de la journée. On note que la vitesse du vent et la température sont des paramètres qui ont souvent servi dans la sélection du jour le plus éloigné. Ce sont donc les mêmes paramètres météorologiques qui influencent le rejet ou la sélection d'une journée.

On a tracé sur la Figure 93 les évolutions journalières de l'ozone, données par les capteurs ou calculées, pour les journées extrêmes de juillet et septembre pour Rambouillet et Paris18. Il est clair que la simulation du jour le plus éloigné de juillet pour Paris18 est mauvaise, et nous n'avons pas d'explications évidentes à ce sujet. Pour les autres cas, l'accord

calcul observation est globalement satisfaisant. Les différences peuvent aller jusqu'à un ordre deux environ entre le jour le plus proche et le jour le plus éloigné.

Le mois de juillet est le mois intermédiaire possédant le rapport R le plus élevé (4.35), cette différence entre les deux journées extrêmes se retrouve sur les calculs. Le mois de septembre possède le plus petit coefficient, cependant, les différences entre les deux journées, que l'on regarde les calculs ou que l'on regarde les capteurs, peuvent être tout de même importantes (par exemple sur Rambouillet pour les mesures). Le rapport R de septembre (3.28) est donc déjà suffisamment grand pour que des différences significatives apparaissent entre les deux journées. Donc, malgré la faible amplitude des variations météorologiques sur septembre, ces variations sont suffisamment importantes pour changer les moyennes. Il est donc important de bien sélectionner sa journée pour représenter correctement les moyennes et AOT40.

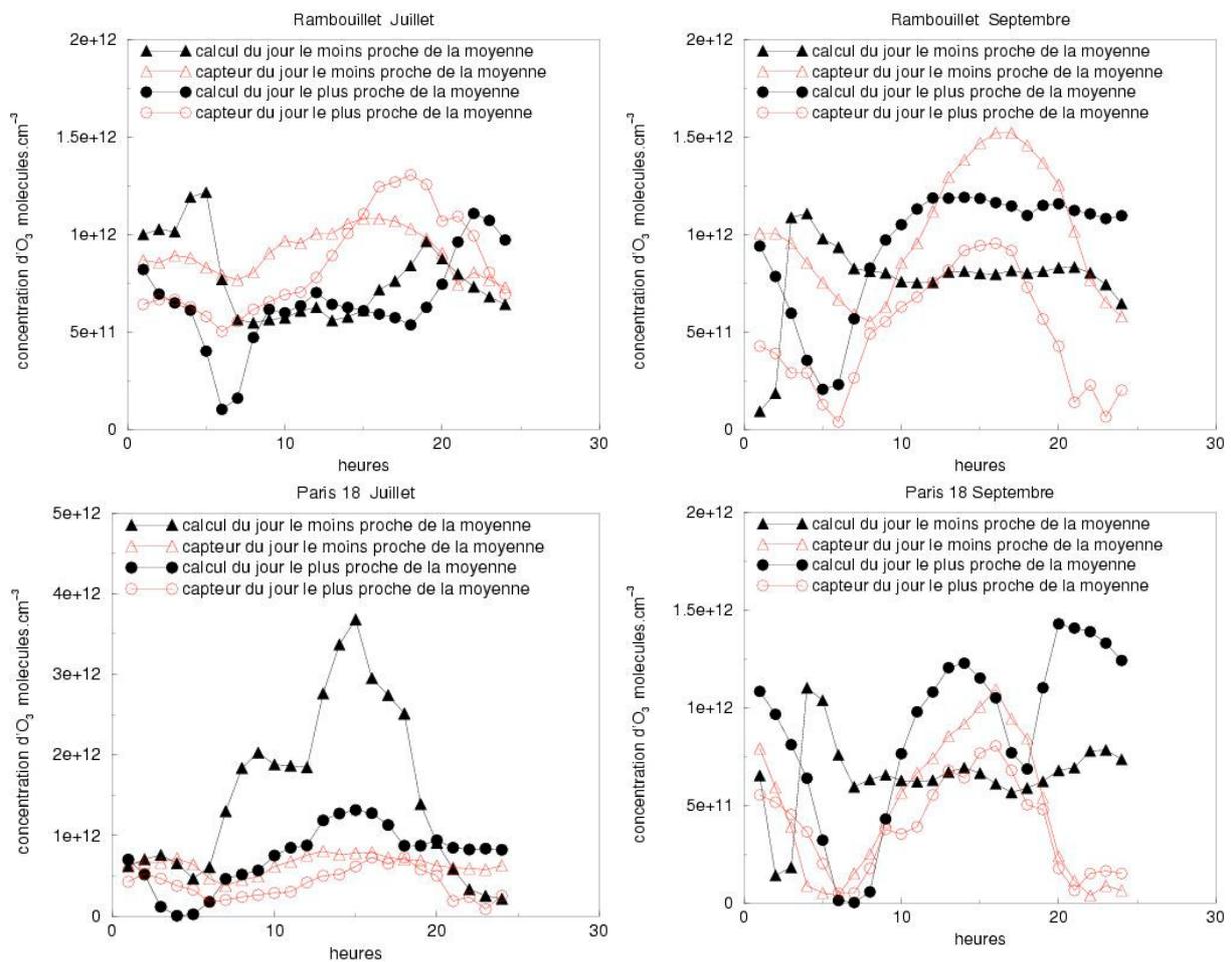


Figure 93 : Confrontation des journées extrêmes pour les mois de juillet et septembre pour l'ozone

Nous observons des imperfections dans les résultats de calcul heure par heure pour les jours sélectionnés sur la Figure 93. Mais nous avons vu que pour les valeurs moyennes mensuelles ou les valeurs des AOT, les résultats sont plus satisfaisants. Nous effectuons donc la même analyse mais avec les données des capteurs, ce qui permet de s'affranchir de ces imperfections dans les résultats de calcul. Nous effectuons l'étude sur les six mois et en utilisant les valeurs moyennes journalières. La Figure 94 montre les comparaisons. On observe que pour certains cas le jour sélectionné est plus proche de la moyenne du mois (que ce soit pour l'ozone ou le dioxyde d'azote), par exemple, en avril sur Aubervilliers pour l'ozone (droites pratiquement confondues) et en juin sur Paris 18 pour le dioxyde d'azote. Mais, il arrive que ce soit l'inverse : pour le dioxyde d'azote sur Melun et Rambouillet en avril. Cette différence est spécifique à un capteur, car pour la même espèce sur les autres capteurs, la valeur du jour sélectionné reste plus proche de la valeur du jour moyen que celle du jour le plus éloigné. Cette différence peut donc être imputée à un effet local dû à d'autres paramètres météorologiques non pris en compte pour notre sélection.

Après cette comparaison mois par mois pour l'ozone et le dioxyde d'azote, nous allons faire une analyse sur les valeurs d'ozone sur l'ensemble des six mois d'étude. La Figure 95 (a) donne les moyennes pour les capteurs (OBS en blanc), pour les jours sélectionnés par la méthode comme étant les plus proches des moyennes (N° 02 en vert) et celles pour les jours repérés comme les plus éloignés (N° 36 en bleu). La Figure 95 (b) présente les mêmes types de résultats mais pour les AOT40. Ces figures sont tracées grâce aux données de capteurs. On note que pour la moyenne peu de différences sont visibles, une légère amélioration existe même pour les jours extrêmes par rapport aux jours moyens. Cependant cela n'est plus vrai si l'on s'intéresse aux AOT40, car les jours extrêmes minimisent de façon plus marquée ces valeurs par rapport aux jours moyens.

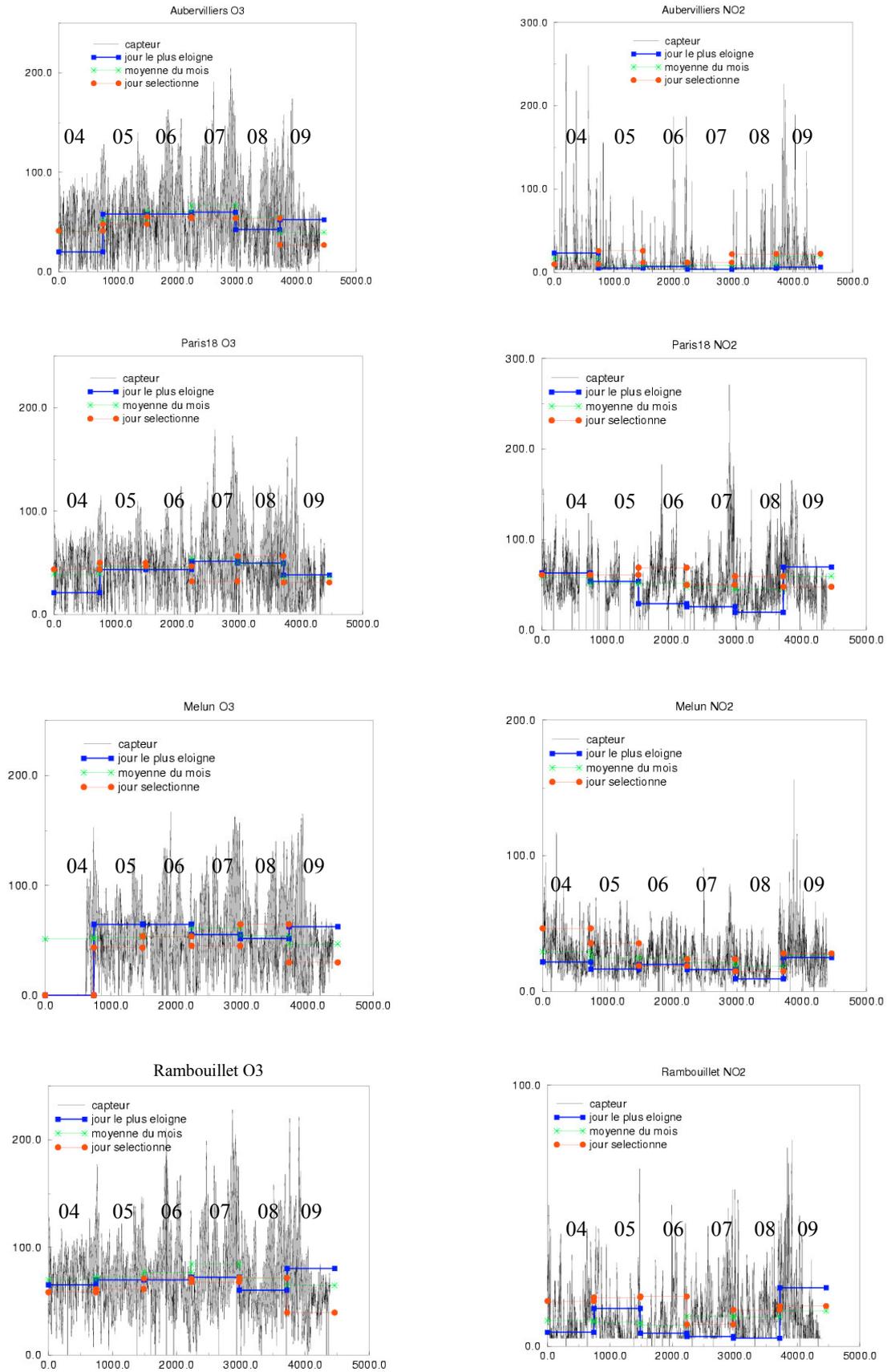
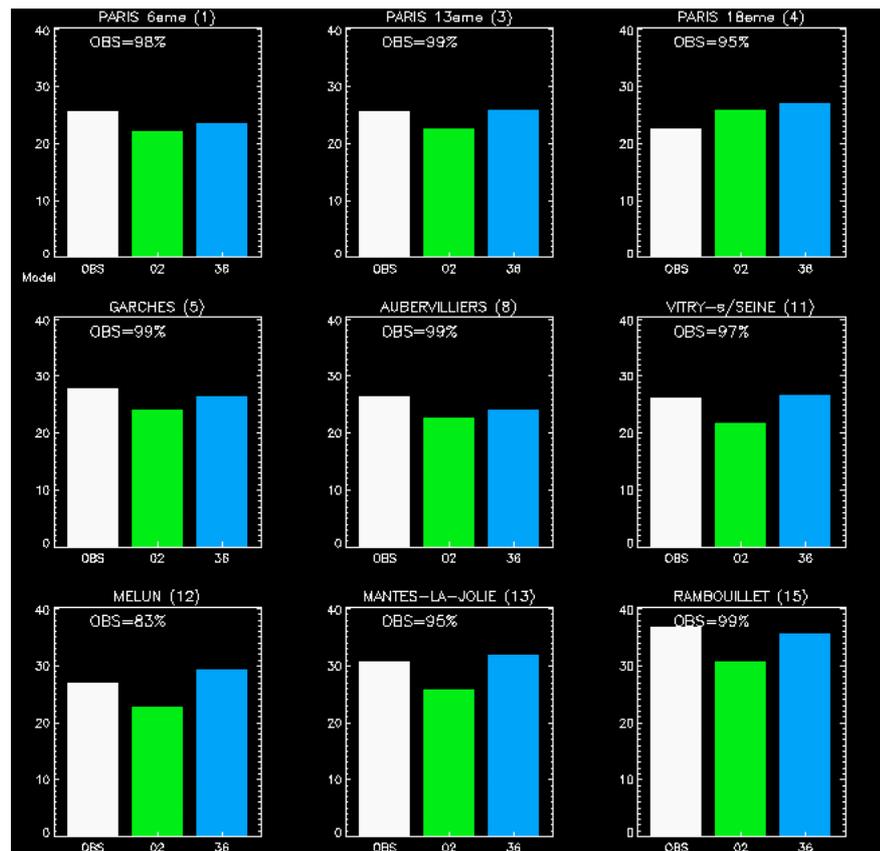


Figure 94 : Etude des valeurs moyennes journalières ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) des jours extrêmes à partir des mesures pour l’ozone et le dioxyde d’azote pour chacun des six mois d’étude (en heures).

(a)  
moyenne



(b)  
AOT40

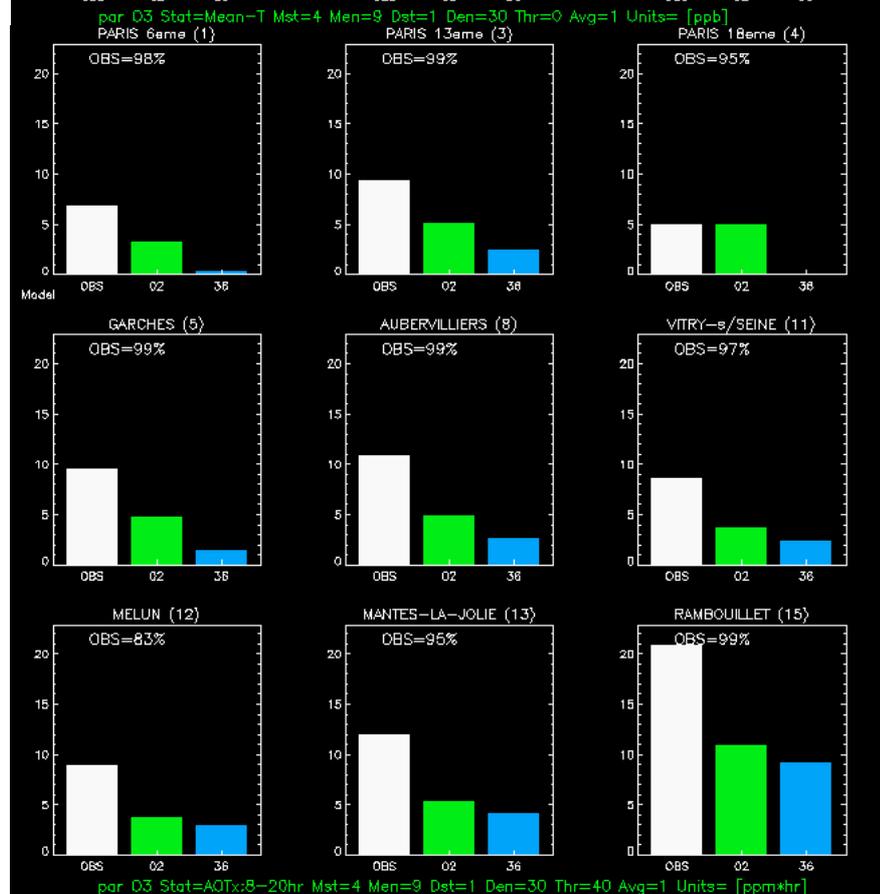


Figure 95 : (a) Moyenne (en ppb) et (b) AOT40 (en ppm.h) calculées à partir des données des capteurs ( en blanc), à partir des jours sélectionnés comme les plus proches de la moyenne de chaque mois (en vert) (N° 02) et les plus éloignés (en bleu) (N° 36).

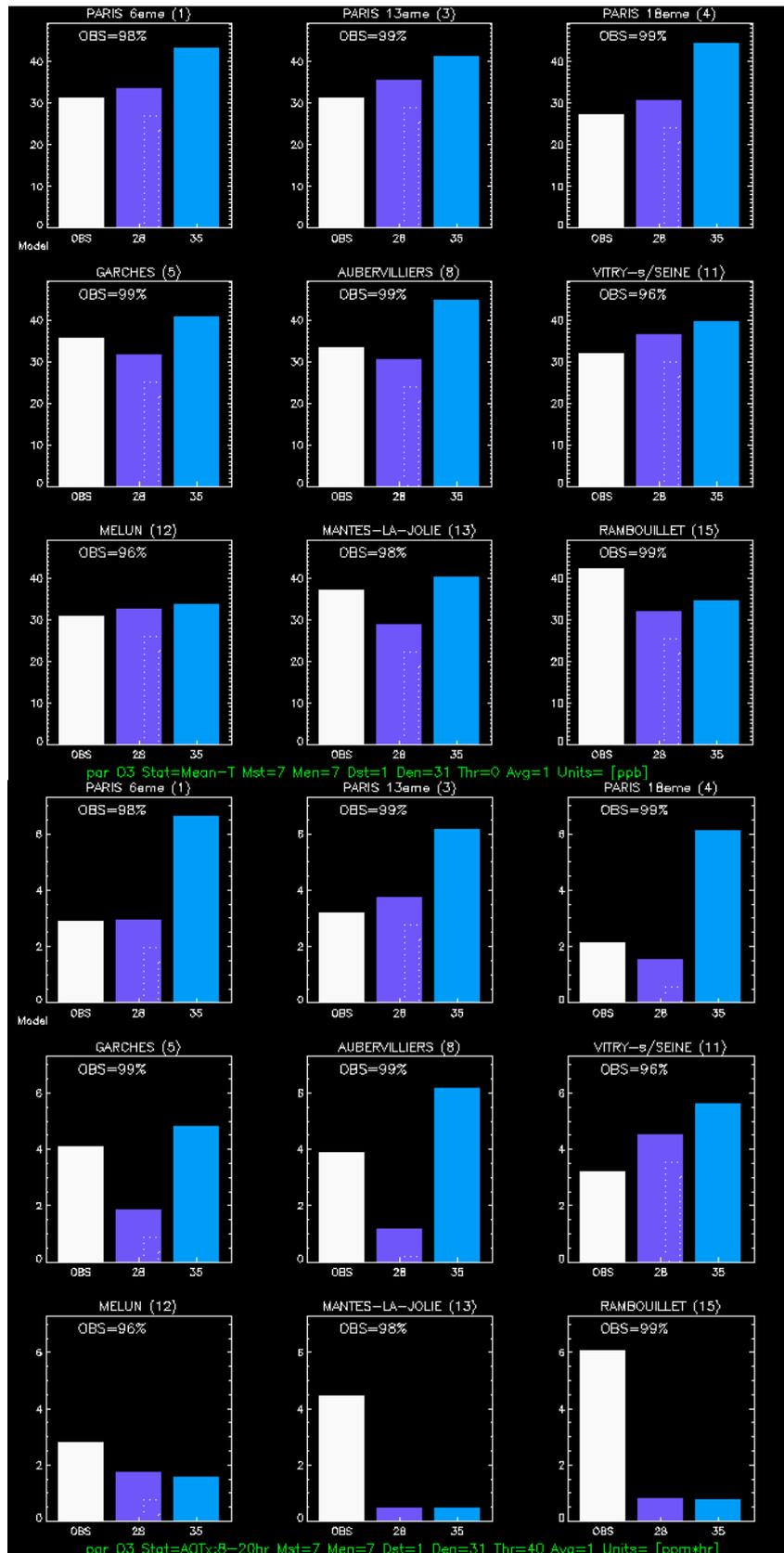
#### IV.4. Exploitation de l'étude paramétrique : influence de la température

Dans le chapitre précédent, l'étude paramétrique mettait l'accent sur l'influence marquée de la température, ce point a été confirmé dans ce chapitre au paragraphe II.2.4.3. Nous avons donc reconstruit un nouveau critère basé uniquement sur la température :

$$coeff_{d,T} = \frac{|\overline{x_d^T} - \overline{x^T}|}{\overline{x^T}}$$

Pour essayer de voir l'influence d'un tel changement, nous avons calculé avec TRANSCHEM le jour sélectionné par ce nouveau critère pour les mois de juillet et de septembre, afin d'avoir un mois d'été et de mi-saison. Les résultats sont visibles sur la Figure 96 et la Figure 97. On constate une surestimation plus marquée, pour la nouvelle sélection, dans la majeure partie des cas sur le mois de juillet. Le jour sélectionné par un critère uniquement basé sur la température donne une journée de forte variation d'ozone en juillet qui dégrade le calcul des AOT40. En ce qui concerne le mois de septembre l'inverse se produit, les moyennes obtenues avec le nouveau critère sont plus proches des valeurs des capteurs mais gardent une légère surestimation sur les capteurs urbains et péri-urbains. Cependant en s'intéressant aux AOT40, on remarque que le jour sélectionné ne présente aucun dépassement de 40 ppb ce qui n'est pas représentatif du mois entier. Notons que la journée sélectionnée sur la température reste acceptable dans la majeure partie des cas en terme de moyenne. Cependant la Figure 97 (b) montre sans équivoque qu'une sélection faite uniquement sur la température ne permet pas d'estimer les critères sanitaires à long terme comme les AOT40 comme espéré précédemment. Les journées sélectionnées par le nouveau critère ne présentent jamais de valeurs d'ozone dépassant les 40 ppb sur des capteurs comme Paris6, Paris13 ou Mantes la Jolie pour le mois de septembre. En résumé, la méthode de sélection avec tous les critères météorologiques offre des résultats plus satisfaisants qu'avec un critère uniquement sur la température. Ce résultat semble logique, car la sélection sur la température uniquement est une sélection qui ne prend pas en compte toutes les informations.

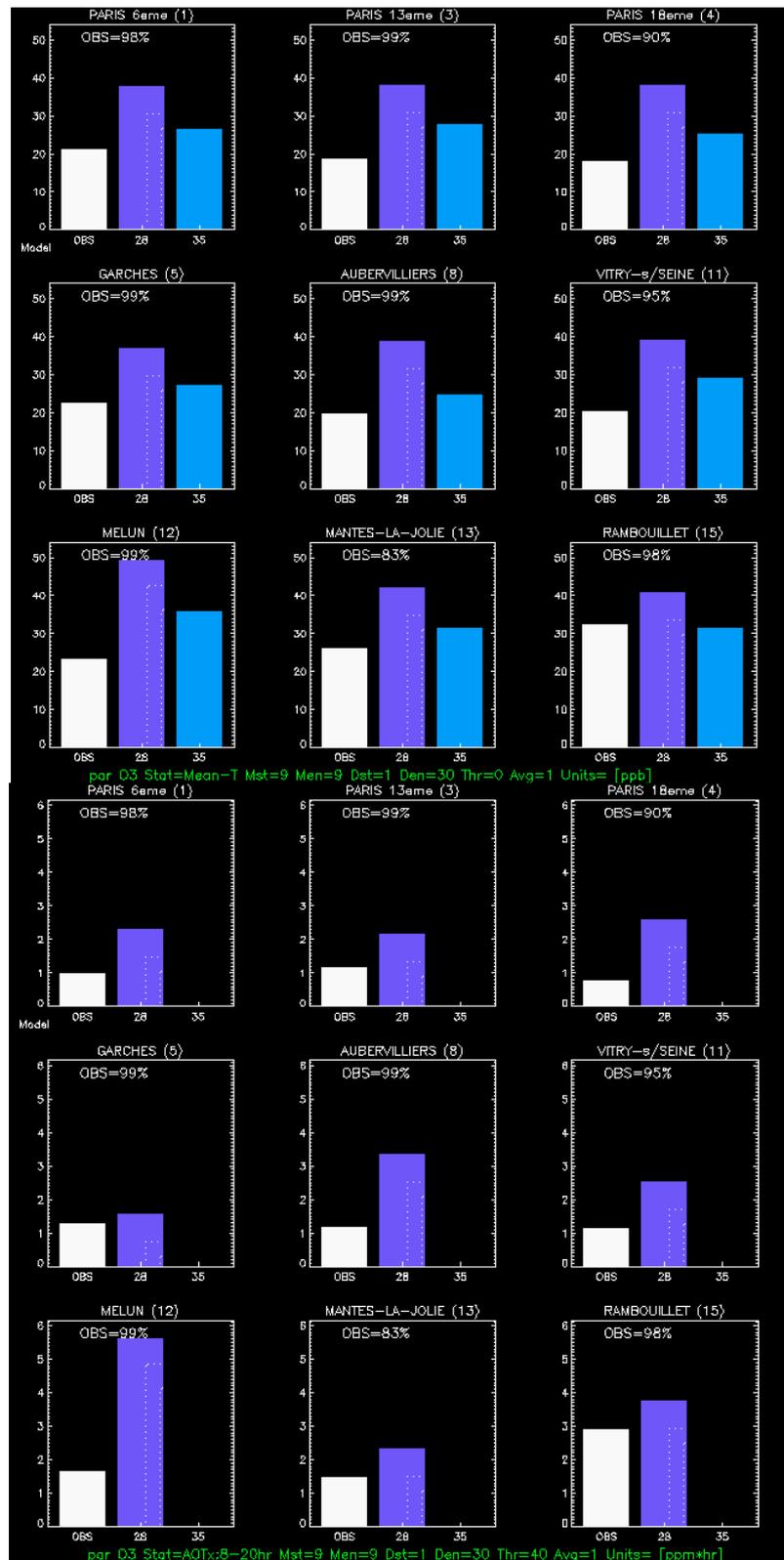
(a)  
moyenne



(b)  
AOT40

Figure 96 : (a) Moyennes (en ppb) et (b) AOT40 (en ppm.h) pour le mois de Juillet. Le N° 28, en violet, correspond à la simulation faite avec un critère de sélection prenant en compte tous les paramètres météorologiques et le N° 35, en bleu, correspond à une sélection faite uniquement sur la température.

(a)  
moyenne



(b)  
AOT40

Figure 97 : (a) Moyennes (en ppb) et (b) AOT40 (en ppm.h) pour le mois de Septembre. Le N° 28, en violet, correspond à la simulation faite avec un critère de sélection prenant en compte tous les paramètres météorologiques et le N° 35, en bleu, correspond à une sélection faite uniquement sur la température.

## V. Comparaison des résultats à ceux fournis par d'autres modèles

### V.1. Comparaison entre la méthode de scénarii épisodiques et la simulation totale fournie par d'autres modèles

Cette comparaison a déjà été faite partiellement dans le paragraphe IV.1. Nous avons privilégié la comparaison avec CHIMERE car TRANSCHIM possède le même mécanisme chimique. Nous présentons la comparaison de TRANSCHIM avec d'autres modèles plus complètement dans cette partie. Nous comparons nos résultats avec ceux d'autres modèles : EMEP (Jonson 2001[54], Simpson 1995 [84]), CHIMERE (Schmidt H. et al. 2001 [79], Vautard et al. 2001 [95]) et LOTOS (Hass et al. 1997 [43], Matthijsen et al. 1997 [66]). Comme dans les parties précédentes nous étudions les moyennes et les AOT40.

Pour repérer plus facilement les différents modèles le Tableau 31 récapitule leur type de résolution, leur taille de maille suivant l'horizontale et leur numéro sur les graphiques.

Nom	N°	Taille des mailles	Résolution
TRANSCHIM	28	5 km	Scénarii épisodiques
CHIMERE	01	50 km	Simulation totale
CHIMERE	08	5 km	Simulation totale
EMEP	03	50 km	Simulation totale
EMEP nouvelle version	07	50 km	Simulation totale
LOTOS	33	5 km	Simulation totale

Tableau 31 : Propriétés des programmes comparatifs

Sur la Figure 98, on remarque que les modèles EMEP (nouvelle version) et CHIMERE 5km sont en assez bon accord avec les observations sur les capteurs urbains. Pour les autres modèles, on retrouve la tendance constatée pour TRANSCHIM qui est de surestimer les valeurs pour ces capteurs urbains. Pour la station rurale de Rambouillet, tous les modèles excepté CHIMERE 5km sous-estiment la valeur. Ces tendances observées sur les stations urbaines et rurales sont pour l'ensemble des modèles beaucoup moins marquées pour les moyennes (cf. Figure 99) que pour les AOT40.

De façon générale, TRANSCHIM montre des résultats proches des autres modèles. Il se rapproche notamment de LOTOS (N° 33). On arrive donc avec une méthode de scénarii épisodiques à se rapprocher des résultats d'un modèle ayant la même résolution (5 km) et faisant la simulation totale des six mois. Mais si l'on privilégie la comparaison avec CHIMERE, on constate que la résolution par scénarii épisodiques est proche des résultats des simulations complètes avec une résolution plus grossière (CHIMERE 50 km). On peut donc conclure, d'une part que notre approche fournit des résultats comparables aux autres modèles et qu'elle remplit l'objectif principal fixé (prédire les moyennes et AOT40 d'ozone). D'autre part, nous constatons sur les Figure 98 et Figure 99 que l'approximation faite par la résolution de scénarii revient à produire une erreur qui est à peu près équivalente à celle d'une simulation complète de moins bonne précision (résolution de 50 km). Ces constatations sont réalisées sur la base d'une étude sur six mois, ce qui est insuffisant. Il serait nécessaire de les appuyer en étudiant d'autres cas.

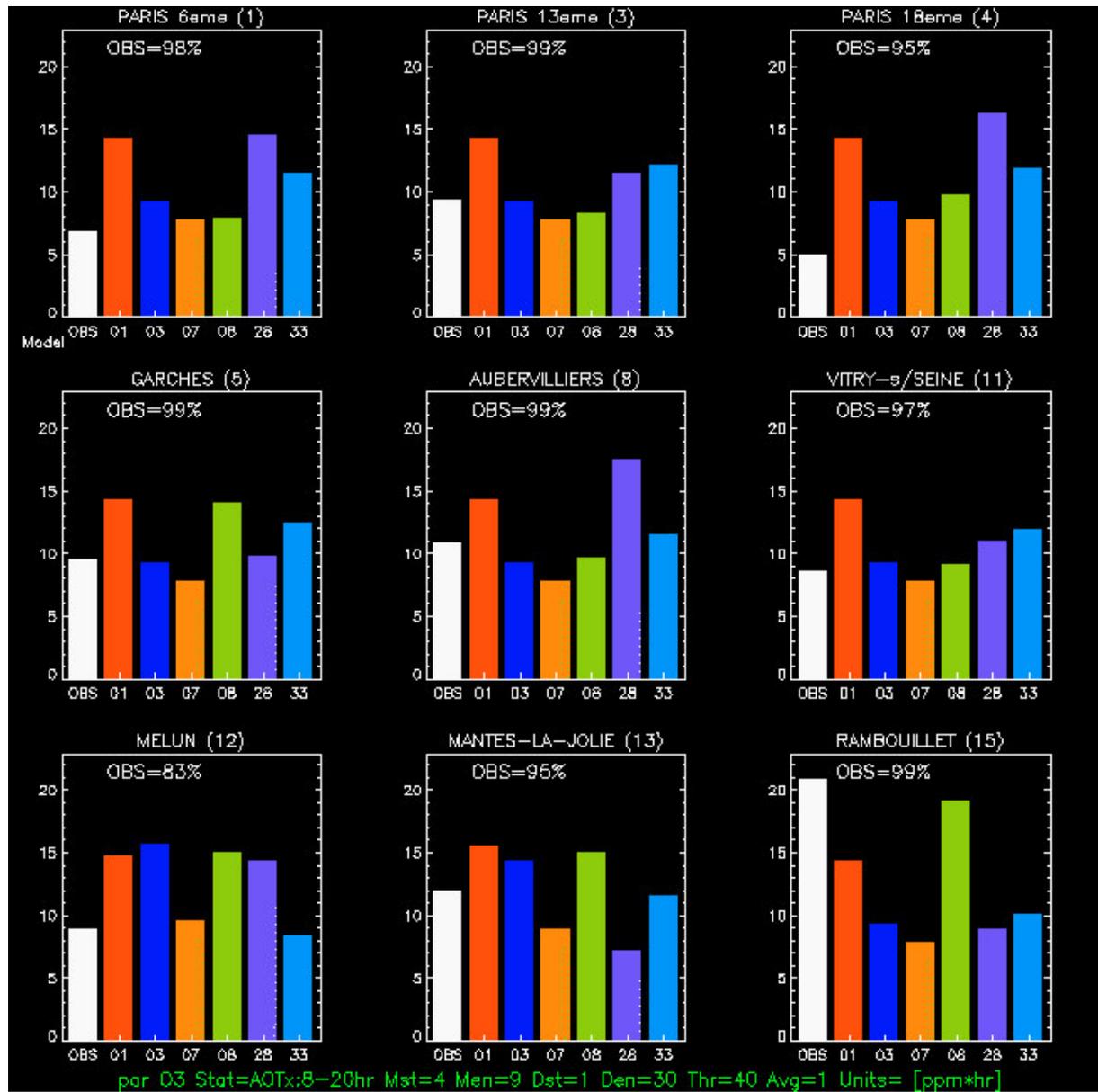


Figure 98 : AOT40 (en ppm.h) sur les six mois pour l’ozone pour TRANSCHIM (N°28), pour CHIMERE avec une résolution spatiale de 50 km (N° 01) et de 5 km (N° 08), pour les deux versions d’EMEP (N°03 et 07) et pour LOTOS (N°33).

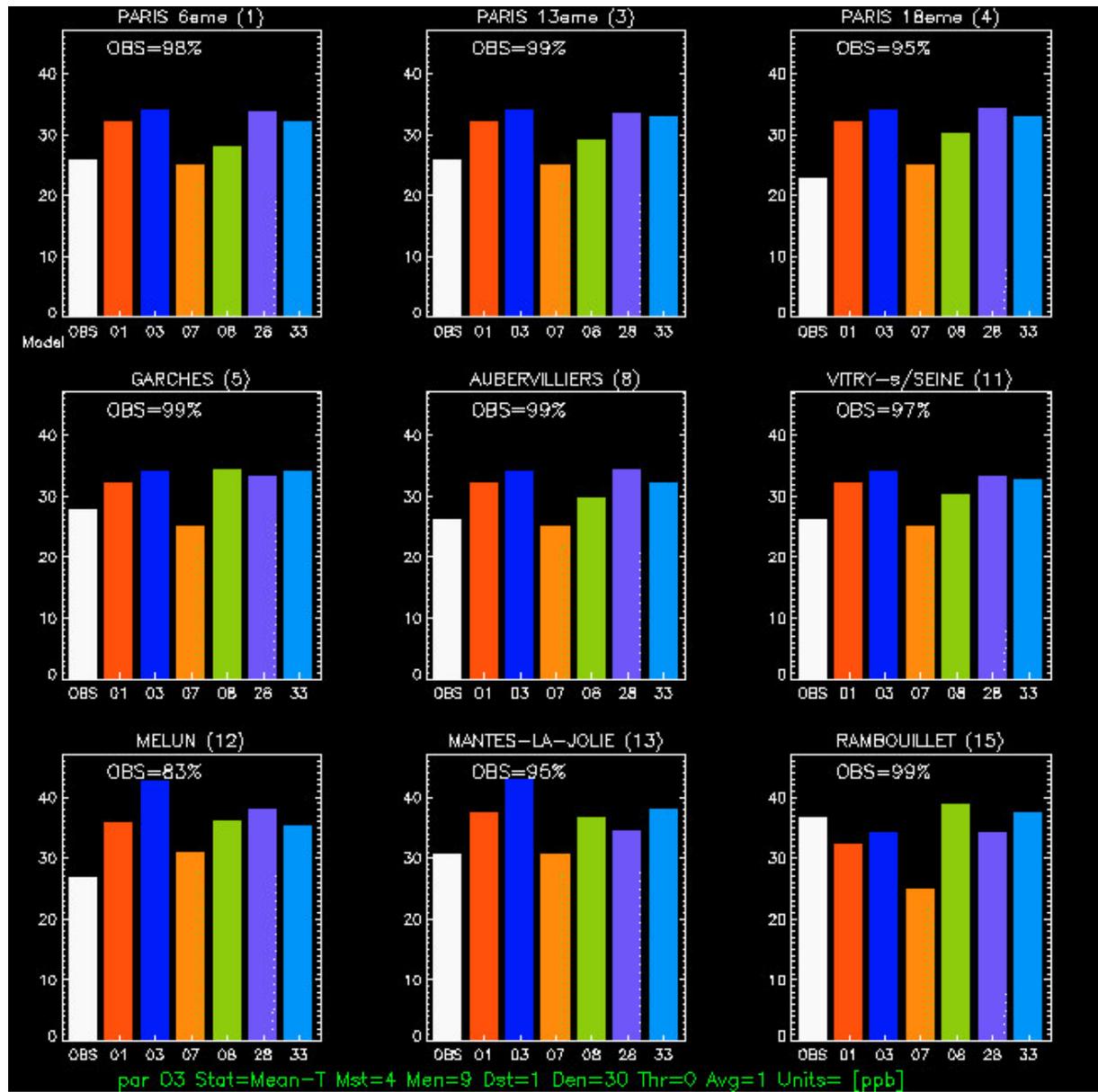


Figure 99 : Moyenne (en ppb) d’ozone sur les six mois pour TRANSCHIM (N°28), pour CHIMERE avec une résolution spatiale de 50 km (N° 01) et de 5 km (N° 08), pour les deux versions d’EMEP (N°03 et 07) et pour LOTOS (N°33).

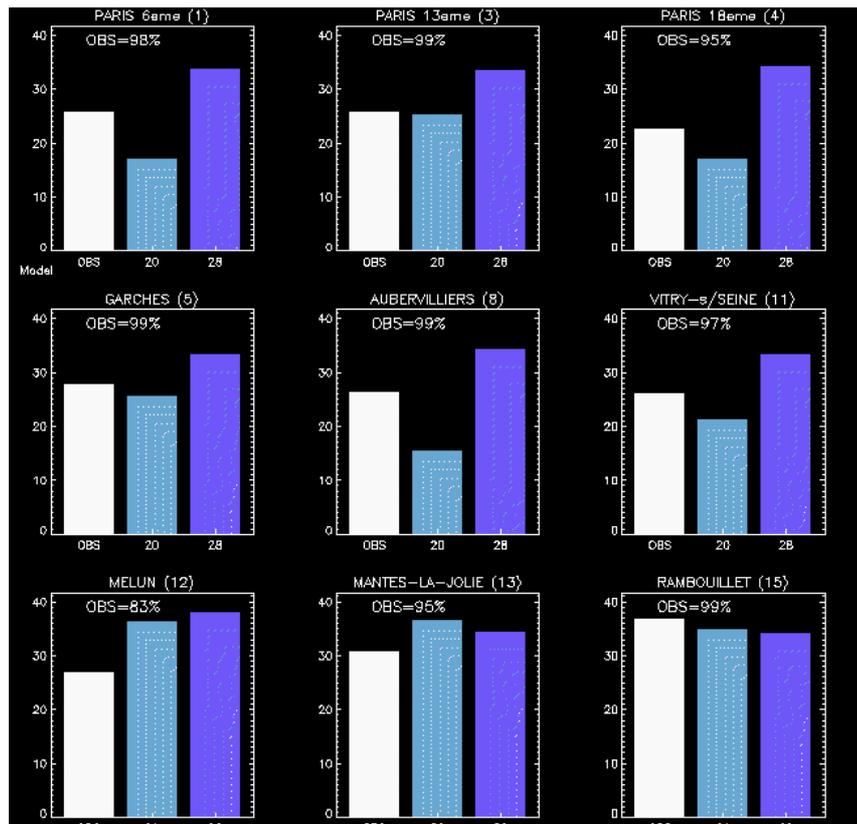
## V.2. Etude des résultats de TRANSCHIM en fonction de la taille des mailles

Un des objectifs de CITY DELTA est d'évaluer l'influence de la taille des mailles sur les simulations pour la qualité de l'air. Différents calculs ont été faits avec une résolution spatiale de 5, de 10 ou de 50 km. Comme nous l'avons vu précédemment (II.2.4.1), il n'est pas raisonnable pour nous de simuler avec des mailles de 50 km, car nous imposons des conditions limites fournies par le modèle EMEP. Or dans celui-ci, les concentrations sont déterminées avec un modèle chimique qui n'est pas le nôtre (Melchior). Dans notre cas, nous aurions plus de mailles avec une valeur imposée que de mailles intérieures calculées avec Melchior.

La Figure 100 montre les variations de l'AOT40 et de la moyenne pour les six mois avec les deux résolutions spatiales. On remarque que la résolution de 10 km a tendance à sous-estimer les moyennes sur la ville, et qu'elle fournit une forte sous-estimation des AOT. Ce résultat s'explique par le fait qu'une baisse de la résolution spatiale entraîne une moins bonne description de la dispersion et de la transformation chimique des espèces, donc une moins bonne estimation des maxima (Rajaona 2000 [9]) qui ont tendance à être minimisés (Jang et al. 1995 [48][49]). En effet, plus la taille de maille est grande plus la valeur des concentrations est moyennée sur une surface importante. Une résolution plus grossière entraînera donc une sous-estimation des AOT, mais reste acceptable pour l'évaluations des moyennes. Un meilleur accord avec les capteurs est donc obtenu avec la résolution plus fine (5km). En conclusion, notons que comme une méthode de scénarii épisodiques est une approximation temporelle, simuler par la suite avec une résolution spatiale grossière accumule les approximations et dégrade les résultats.

Ce que nous constatons avec TRANSCHIM est aussi observé avec CHIMERE qui simule le bassin parisien pour deux résolutions spatiales différentes 5km (N° 08) et 50km (N° 01) (cf. Figure 98 et Figure 99). Les différences entre les deux précisions sont beaucoup plus marquées sur les AOT40 car les extrema sont plus faibles avec une résolution spatiale grossière. On note également qu'une résolution de 50 km regroupe dans la même maille une bonne partie des stations de mesures. Les stations urbaines et de Rambouillet paraissent être dans la même maille de calcul (la même valeur est constatée sur toutes ces localisations). La valeur calculée pour cette maille est donc une moyenne spatiale sur les différentes localisations. Or, c'est sur les stations rurales que l'on observe pour l'ozone les plus grandes valeurs de moyennes et d'AOT40. Ainsi, la valeur calculée dans une maille qui mélange des stations urbaines et rurales fournira une sous-estimation pour les stations rurales et une surestimation pour les stations urbaines. On remarque sur la Figure 100 que sur les stations péri-urbaines les valeurs moyennes sont également surestimées.

(a)  
moyenne



(b)  
AOT40

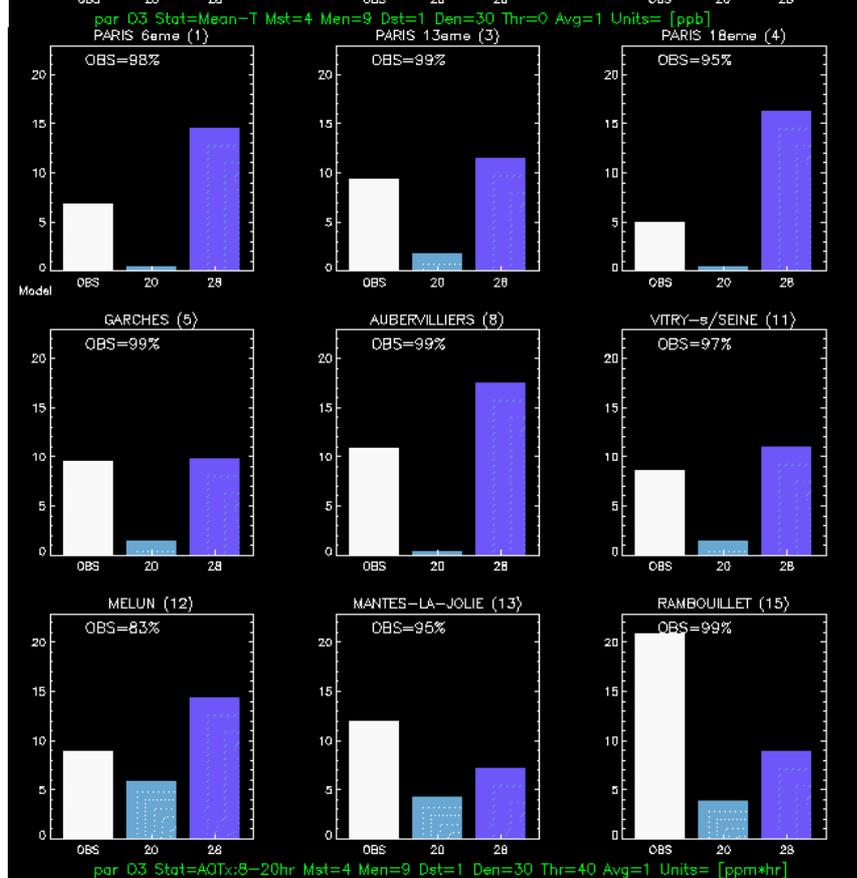


Figure 100 : Moyenne en ppb (a) et AOT40 en ppm.h (b) pour TRANSCHEM 5 km (N° 28) et pour TRANSCHEM 10 km (N° 20)

## VI. Les Scénarii

Nous procédons ici à l'analyse des scénarii de réduction. Cinq scénarii sont calculés avec des réductions différentes concernant parfois les NOx ou parfois les VOC (cf. III.2). Les scénarii de 2 à 5 sont des réductions supplémentaires par rapport au scénario 1 qui représente les réductions fixées par les normes actuelles.

Les résultats en terme de moyenne (a) et d'AOT40 (b) sur les six mois sont présentés sur la Figure 101. Les observations actuelles (1999) sont notées OBS, le cas de base 1999 est le N°28, les scénarii de 1 à 5 sont respectivement les N°29, 30, 31, 32 et 34.

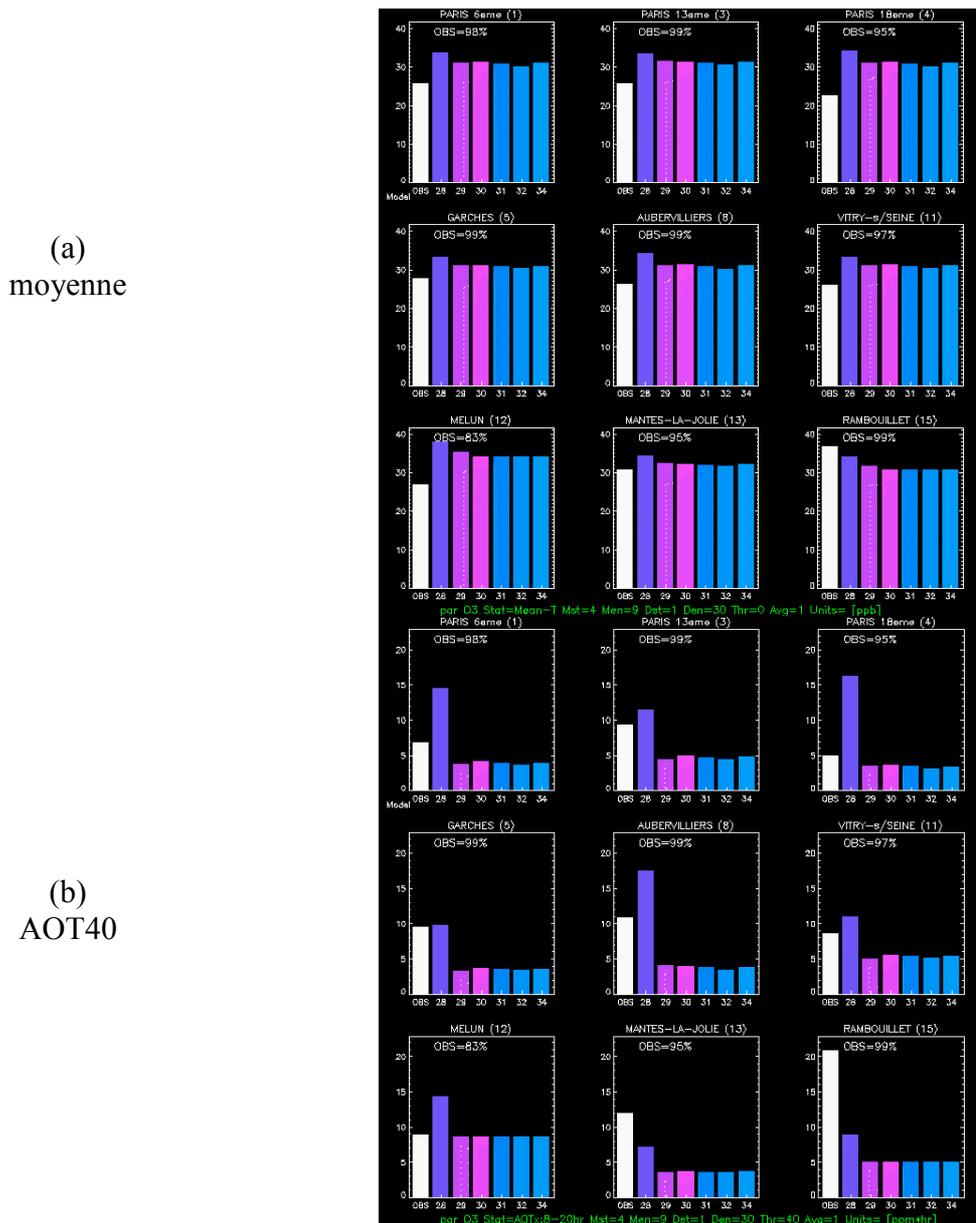


Figure 101 : Moyenne en ppb (a) et AOT40 en ppm.h (b) pour le cas de base (N° 28) et les différents scénarii (du N°29 au N°34).

On peut remarquer que les réductions d'émission ont un impact plus marqué sur les AOT40 que sur les moyennes. De plus, tous les scénarii de réduction prédisent une concentration d'ozone sensiblement égale. Cependant, on remarque que le scénario quatre qui applique une réduction maximale de VOC semble présenter des concentrations d'ozone légèrement plus

faibles que les autres. Par contre, le scénario deux paraît être le scénario présentant une concentration d'ozone légèrement supérieure aux autres. Les écarts constatés entre les scénarii restent faibles.

## VII. Conclusion

Les méthodes épisodiques ont l'avantage de réduire considérablement le temps de calcul. Ce sont des méthodes qui peuvent être appliquées à de très grandes périodes (une voire plusieurs années), c'est pourquoi l'étude que nous avons menée ici a des limites. En effet, elle ne concerne que six mois et n'est du fait qu'une première approche de validation de la méthode de sélection. Notre principal objectif est de prédire correctement les moyennes et les AOT. Nous avons vu au cours de ce chapitre que les erreurs apportées par la méthode se rapprochent de celles des modèles ayant une résolution spatiale plus grossière. Pour valider la méthode de sélection des scénarii et pour s'affranchir des imperfections inhérentes aux modèles, une analyse a été réalisée en appliquant son principe aux valeurs des capteurs. Il en ressort un assez bon accord des journées sélectionnées avec la vraie moyenne du mois. Notons tout de même que les méthodes de scénarii épisodiques ont, en général, un gros défaut : une erreur sur la journée simulée n'est pas compensée par d'autres faites sur le reste des simulations, mais est au contraire répétée autant de fois qu'il y a de jours dans la période qu'elle représente. Cependant, on a pu constater que malgré ce point, les résultats sont très acceptables. Ce handicap montre l'importance du choix des scénarii. La méthode de sélection présentée ici est construite de façon à être simple d'utilisation tout en gardant un sens physique (écart par rapport à la moyenne) pour pouvoir donner des résultats cohérents. Même si cette approche ne permet pas d'évaluer les valeurs extrêmes des mois, elle permet d'étudier les pollutions de fond (moyennes) et donne une assez bonne estimation du critère sanitaire des AOT40. Si on avait utilisé les AOT60, les erreurs auraient peut être été plus grandes. Nous avons vu que nous réalisons avec la méthode des scénarii épisodiques un calcul correct de la moyenne. Or, le seuil de 40 ppb élimine moins de valeurs que celui de 60 ppb. Les AOT40 sont donc des valeurs qui sont mieux reconstruites que les AOT60 par un modèle qui calcule correctement les valeurs moyennes.

L'étude des résultats avec des résolutions spatiales différentes semble montrer que la simplification temporelle apportée par la méthode de scénarii épisodiques ne permet pas de prendre une approximation spatiale supplémentaire sans dégrader les résultats. En effet, l'utilisation de mailles de 10km dégrade les résultats d'AOT40.

La participation au projet CITY DELTA nous a permis également de constater les défauts de calcul de TRANSCHIM, comme la tendance à sous-estimer les mois d'été et à surestimer les mois de mi-saison. Par contre, la tendance à surestimer les capteurs urbains et à sous-estimer les capteurs ruraux semble générale à tous les programmes et n'est probablement pas due aux méthodes de résolution mais plus aux données d'entrées (pas d'émission biogéniques...).

## Conclusion générale

Pour calculer la pollution photo-oxydante sur des domaines de la taille d'une ville et son agglomération, c'est à dire compris entre les échelles locale et régionale, on utilise souvent les modèles Eulériens de chimie-transport. Les temps de calcul de ce type de simulation sont longs à cause du nombre important d'espèces et de réactions chimiques à prendre en compte. Ce travail de thèse a pour but d'explorer les méthodes informatiques et mathématiques qui permettent de réduire ces temps de calcul. En effet, cela est nécessaire pour certaines applications, comme celle qui a été faite dans ce travail, c'est à dire le calcul des expositions sur de longues périodes (plusieurs mois). Pour ce travail, le modèle Eulérien TRANSCHIM a été utilisé.

Après un chapitre d'introduction, le second chapitre de cette thèse est principalement consacré à la modélisation de la chimie. Il se divise en deux sous parties, une évoque les modules d'intégration, l'autre les mécanismes chimiques.

La comparaison de deux modules d'intégration de la chimie, Twostep et QSSA, a été réalisée, car le module QSSA initialement utilisé dans le modèle, nous convenait en terme de précision mais demandait des pas de temps chimique très courts. Ceci impliquait des temps de calcul trop longs pour notre étude de l'exposition de l'ozone sur plusieurs mois. L'étude des potentialités de l'algorithme Twostep a été faite pour permettre la diminution des temps de calcul tout en gardant la même précision. Twostep est un schéma explicite et il utilise une méthode de type Gauss Seidel. Il se décline sous deux formes, soit le pas de temps d'intégration est fixé par l'utilisateur, soit il est variable et calculé de façon à améliorer la convergence. Il a été montré dans ce travail que la version avec un pas de temps variable ne permet pas un gain de temps quand elle est utilisée dans un programme où l'intégration temporelle du transport et de la chimie est faite avec une méthode à pas fractionnaires (Yanenko 1971 [104]). En effet, le pas de temps de transport doit être un multiple du pas de temps chimique. Pour nos applications, sur un domaine de quelques centaines de kilomètres, la taille des mailles ne permet pas de dépasser une certaine limite sur le pas de temps d'intégration du transport ce qui limite l'expansion du pas de temps d'intégration de la chimie. Donc Twostep à pas de temps variable a une meilleure précision mais il induit des temps de calcul longs. Par contre si on fixe le pas de temps, Twostep a la même précision que QSSA en prenant cinq itérations de Gauss Seidel et il permet de réduire les temps de calcul car il admet des pas de temps plus grand que ceux qu'accepte QSSA (Fraigneau 1996 [3]). La

méthode d'intégration chimique QSSA a donc été changée par la méthode Twostep à pas de temps constant.

Deux mécanismes chimiques réduits adaptés à la description de la pollution photo-oxydante sont comparés. En effet, dans le chapitre 3, nous utilisons MoCA2.1 pour comparer nos résultats à ceux obtenus par F. Millard Moreto (2001 [8]) sur une simulation de ville simplifiée, puis dans le chapitre 4, nous utilisons Melchior pour comparer nos résultats avec ceux de CHIMERE. Nous nous sommes donc posé la question de la cohérence des deux schémas chimiques. Les résultats obtenus avec les deux modules chimiques sont sensiblement équivalents, cependant on peut noter que MoCA2.1 fournit des concentrations d'ozone plus élevées que Melchior sur des simulations en journée. Cette différence provient certainement des différences constatées sur les constantes des réactions photolytiques. En terme de temps de calcul, Melchior semble plus rapide que MoCA2.1 en réacteur chimique avec Twostep à pas de temps variable sur des simulations de jour. De plus, le mécanisme Melchior possède moins d'espèces et de réactions que MoCA2.1, il permet donc des temps de calcul plus courts lorsque le pas de temps d'intégration chimique est fixé.

Le troisième chapitre de ce travail se rapporte à l'analyse des performances de la parallélisation d'un code de calcul Eulérien de chimie-transport, le modèle TRANSCHIM dans notre cas. Cette approche permet en effet de répartir la charge de travail sur plusieurs processeurs. Notre choix s'est porté sur une parallélisation par découpage du domaine appliquée à la fois au transport et à la chimie. Chaque processeur se voit confier la résolution d'une des parties du domaine. Nous utilisons principalement des réseaux de PC. La résolution de la chimie dans un code de transport des polluants atmosphériques représente une part importante de la charge de calcul. Par contre, elle se prête bien à la parallélisation car elle a l'avantage de ne pas nécessiter de communication entre les blocs, donc de ne pas dégrader les performances de la parallélisation. Ce fait se retrouve sur les résultats que nous avons obtenus. On constate en effet que l'efficacité de la simulation du transport d'un gaz inerte n'est pas intéressante (pour 6 processeurs l'efficacité est inférieure à 50%). Par contre lorsque l'on ajoute la chimie les efficacités sont supérieures à 50%, même pour 10 processeurs. Il a été constaté qu'elles ne dépassent pas 80%. Cet ordre de grandeur, entre 50% et 80 %, peut se comprendre si on se rappelle que dans le cas de la pollution atmosphérique, le nombre de mailles de calcul est relativement modeste (environ 50 000 mailles). Pour chaque domaine de calcul affecté à un processeur, le rapport entre le nombre de mailles sur la frontière et le nombre de mailles internes est assez grand, surtout si on le compare à d'autres disciplines. Par exemple, en mécanique des fluides pour calculer des écoulements dans des tuyères, 150 000 mailles peuvent être utilisées (Kessy 1997 [5]). En combustion, la simulation directe (DNS) d'une flamme avec une chimie complexe peut demander jusqu'à 23 millions de nœuds (Mizobuchi 2003 [69]). Pour ces cas, l'efficacité obtenue grâce à la parallélisation est certainement meilleure pour le nombre de processeurs que nous utilisons. Cependant, ces valeurs d'efficacité que nous obtenons permettent un gain de temps important sur la restitution des résultats. Ce gain de temps nous a permis d'effectuer une étude de sensibilité de l'influence de certains paramètres météorologiques dans le cas d'un scénario simplifié de pollution photo-chimique urbaine. La température s'avère être le paramètre qui modifie le plus les concentrations d'ozone et la dépendance est quasi linéaire. La vitesse du vent montre une influence plus restreinte sur les concentrations. Les deux autres paramètres, l'humidité et les coefficients de dispersion, ne paraissent pas modifier les concentrations d'ozone de façon significative.

Notre dernier chapitre montre une application du modèle TRANSCHIM, qui s'insère dans un projet européen CITY DELTA, et qui est consacrée à l'étude des concentrations de fond sur l'île de France. Ce projet a pour but de déterminer l'exposition à l'ozone sur plusieurs mois. Sur une telle période, les calculs sont extrêmement longs. La parallélisation de

TRANSCHIM apporte un gain de temps appréciable mais qui reste insuffisant. Nous avons donc développé et validé une méthode de scénarii épisodiques afin de raccourcir encore le temps de ces simulations. Cette méthode de scénarii revient à choisir un ou deux jours par mois, dont la simulation devra donner des résultats de concentration représentatifs de l'ensemble du mois. La sélection de ces jours est délicate. Nous avons basé la sélection des scénarii sur une hypothèse simple : le calcul des concentrations fait avec les moyennes des paramètres météorologiques redonnera une valeur proche de la moyenne des concentrations sur tous les jours. Nous avons fait une analyse de cette méthode de sélection. En premier lieu, une étude bibliographique a montré que la classification statistique hiérarchique est souvent citée dans la littérature. Une comparaison des journées sélectionnées par notre approche avec celles sélectionnées par cette méthode statistique hiérarchique montre un bon accord. En effet, les deux journées extrêmes (le jour le plus proche de la moyenne et le jour le plus éloigné) se retrouvent dans des classes différentes de la classification hiérarchique et sont séparées très tôt dans l'arbre de bifurcation ce qui dénote une grande différence entre ces deux journées. Cette comparaison ayant été faite sur un nombre restreint de jours, il conviendrait de l'approfondir sur une plus longue période. Ensuite, une vérification de l'hypothèse de base a été faite avec les mesures des capteurs. Elle montre que l'hypothèse de base n'est pas dénuée de sens mais que la méthode de scénarii épisodiques sous-estime légèrement les concentrations d'ozone. Par contre, ce point ne se remarque pas dans la comparaison des moyennes observées avec les valeurs calculées avec TRANSCHIM, mais il apparaît sur les AOT40. La température jouant un rôle prépondérant dans le calcul de la pollution photo-chimique, nous avons regardé si la sélection faite uniquement sur la température, et non sur l'ensemble des paramètres météorologiques, était plus satisfaisante. Elle montre un assez bon accord avec les mesures en terme de moyenne mais cet accord est fortement dégradé pour les AOT40. Pour résumer, l'ensemble des comparaisons des résultats de la méthode des scénarii épisodiques montre un accord satisfaisant avec les observations pour ce qui est de la valeur moyenne d'exposition sur six mois. Cet accord est moins bon pour le paramètre AOT. Mais il faut se rappeler que pour un mois, un seul jour est sélectionné pour représenter l'ensemble de la période. Ceci pourrait être amélioré si pour chaque mois on sélectionnait deux jours (ou plus). Nous avons aussi constaté que les résultats obtenus avec TRANSCHIM sont cohérents entre eux, la simulation totale du mois donne des valeurs qui sont en accord avec la simulation du jour sélectionné par la méthode des scénarii. Les simulations précédentes ont été réalisées avec une résolution spatiale horizontale de 5 km. La simulation avec une résolution spatiale plus grossière (10 km) ne présente pas un très bon accord avec les observations, ce qui incite à penser qu'une méthode de scénarii épisodiques ne peut pas utiliser des mailles trop grandes.

Les méthodes de scénarii épisodiques sont faites pour simuler de grandes périodes, c'est pourquoi une des perspectives de ce travail consisterait à appliquer cette méthode sur plusieurs années ou plusieurs périodes estivales pour l'ozone et les oxydes d'azote. TRANSCHIM ne possède pas de module de calcul pour les particules, il serait intéressant de l'ajouter de façon à appliquer la méthode de scénarii épisodiques sur le cas de la pollution en particule.



# Annexe 1 :

## Mécanismes chimiques

Nous avons initialement dans le programme le mécanisme MoCA, pour pouvoir se comparer aux résultats des simulations complètes des scénarii de CITY DELTA, nous avons implanté le mécanisme chimique Melchior.

### Le mécanisme MoCA

#### Les espèces chimiques prises en compte

Il comporte 121 réactions pour 62 espèces. Elles se déclinent sous plusieurs formes : les espèces inorganiques (cf. Tableau 32), les hydrocarbures (cf. Tableau 33), le Peroxyacetyl nitrate (cf. Tableau 34), les espèces modèles (cf. Tableau 35), les radicaux peroxyde (cf. Tableau 36), les opérateurs chimiques (cf. Tableau 37), et les phénols (cf. Tableau 38).

Espèces inorganiques		
HO <sub>2</sub> (Radical hydroperoxyl)	NO <sub>2</sub> (Dioxyde d'azote)	HNO <sub>4</sub> (Acide pernitrique)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Acide sulfurique)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Peroxyde d'hydrogène)	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Pentoxyde d'azote)
NO (Monoxyde d'azote)	O <sub>3</sub> (ozone)	OH (Radical hydroxyl)
SO <sub>2</sub> (Dioxyde de soufre)	CO (Monoxyde de carbone)	NO <sub>3</sub> (Radical nitrate)
HONO (Acide nitreux)	HNO <sub>3</sub> (Acide nitrique)	

Tableau 32 : Espèces inorganiques de MoCA

Hydrocarbures primaires		
<b>Alcanes</b>		
CH <sub>4</sub> (methane)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (propane)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (éthane)
ALKANE1 (espèce modèle)	ALKANE2 (espèce modèle)	ALKANE3 (espèce modèle)
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>		

<b>Aromatiques</b>		
BENZ (benzène)	AROMATIC1 (espèce modèle)	AROMATIC2 (espèce modèle)
BENZAL (benzaldehyde)	ARX1 (produits inconnus de la fragmentation des aromatiques)	ARX2 (produits inconnus de la fragmentation des aromatiques)
<b>Alcènes</b>		
C2H4 (éthène)	C3H6 (propène)	ISOP (isoprène)
ALKENE (espèce modèle)		
<b>Carbonyls</b>		
HCHO (formaldéhyde)	C2H5CHO (propanal)	GLYOX (glyoxal)
CH3CHO (éthanal)	ACET (acétone)	MGLYOX (méthyl glyoxal)
CH3OH (méthanol)	MEK (méthyl éthyl cétone)	C2H5OH (éthanol)

Tableau 33 : Hydrocarbures de MoCA

<b>PANs</b>		
PAN (peroxy acetyl nitrate)	GPAN (CHO-C(O)O <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> )	PPN (peroxy propional nitrate et analogues du PAN supérieurs)
PBZN (peroxy benzoyl nitrate)		

Tableau 34 : Peroxyacetyl nitrate de MoCA

<b>Espèces Modèles</b>
<b>Hydropéroxydes et péraacides</b> : ROOH (groupe hydroperoxydes)
<b>Alkyl nitrates</b> : RONO <sub>2</sub> (alkyl nitrates)
<b>Biradicaux</b> : O <sub>3</sub> OLSB (opérateur : oxydation du SO <sub>2</sub> par les intermédiaires des réactions d'ozonolyse des alcanes)

Tableau 35 : Espèces modèles de MoCA

<b>Radicaux acetyl peroxy</b>		
CH <sub>3</sub> COO <sub>2</sub> (radical peroxy acetyl)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COO <sub>2</sub> (radical peroxy propionyl et radicaux peroxy acetyl supérieurs)	CHOCOO <sub>2</sub>
BENCO <sub>3</sub> (radical peroxy benzoyl)	PHO <sub>2</sub> (radicaux de type benzyl)	PHO (radicaux de type phenoxy)
BZ(NO <sub>2</sub> )O (radicaux de type phenoxy substitués par un groupe nitro)		

Tableau 36: Radicaux acetyl peroxy de MoCA

Opérateurs		
<RO <sub>2</sub> NP> (consommation de NO et production d'un nitrophenol)	<R2O2> (conversion de NO en NO <sub>2</sub> et production de <RO <sub>2</sub> >)	<NONO <sub>2</sub> > (conversion de NO en NO <sub>2</sub> )
<RO <sub>2</sub> > (conversion de NO en NO <sub>2</sub> et production de HO <sub>2</sub> )		

Tableau 37 : Les opérateurs de MoCA

Phénol		
PHENOL (phenol)	CRESOL (cresols)	NPHE (nitrophenols et autres composés nitro-aromatiques)

Tableau 38 : les phénols

### Les réactions

Les tableaux suivants énumèrent les différentes réactions prises en compte dans le mécanisme chimique MoCA. On remarque qu'il comporte 12 réactions de type fall-off et 20 réactions photolytiques. Le Tableau 39 présente les réactions d'ordre deux, les réactions avec les alcanes et alcènes figurent dans le Tableau 40, les réactions fall-off dans le Tableau 41 et les réactions photolytiques dans le Tableau 42.

Sur le côté droit des tableaux figurent les valeurs nécessaires au calcul des constantes cinétiques, dont les formules figurent dans la partie 3. En ce qui concerne les réactions avec les alcanes les valeurs utiles sont dans les tableaux 29 à 35.

Réaction d'ordre 2	preex	const	expos	Eact
O3 + NO → NO2	1.8 <sup>E</sup> -12	1.0	0.0	1.370 <sup>E</sup> +03
O3 + NO2 → NO3	1.2 <sup>E</sup> -13	1.0	0.0	2.450 <sup>E</sup> +03
O3 + OH → HO2	1.9 <sup>E</sup> -12	1.0	0.0	1.000 <sup>E</sup> +03
O3 + HO2 → OH	1.4 <sup>E</sup> -14	1.0	0.0	0.600 <sup>E</sup> +03
NO + NO3 → 2 NO2	1.8 <sup>E</sup> -11	1.0	0.0	-0.110 <sup>E</sup> +03
NO + HO2 → NO2 + OH	3.7 <sup>E</sup> -12	1.0	0.0	-0.240 <sup>E</sup> +03
NO2 + NO3 → NO + NO2	7.2 <sup>E</sup> -14	1.0	0.0	1.414 <sup>E</sup> +03
OH + HO2 →	4.8 <sup>E</sup> -11	1.0	0.0	-0.250 <sup>E</sup> +03
OH + H2O2 → HO2	2.9 <sup>E</sup> -12	1.0	0.0	0.160 <sup>E</sup> +03
(#) HO2 + HO2 → H2O2	2.2 <sup>E</sup> -13	1.0	0.0	-0.620 <sup>E</sup> +03
HO2 + HO2 → H2O2	1.9 <sup>E</sup> -33	1.0	0.0	-0.980 <sup>E</sup> +03
NO3 + HO2 → HNO3	9.2 <sup>E</sup> -13	1.0	0.0	0.000
NO3 + HO2 → OH + NO2	3.6 <sup>E</sup> -12	1.0	0.0	0.000
(#) NO + NO → 2 NO2	6.93 <sup>E</sup> -40	1.0	0.0	-0.530 <sup>E</sup> +03
OH + HNO4 → NO2	1.5 <sup>E</sup> -12	1.0	0.0	-0.360 <sup>E+</sup> 00
(#) OH + CO → HO2	1.5 <sup>E</sup> -13	1.0	0.0	0.000
OH + CO → HO2	3.66 <sup>E</sup> -33	1.0	0.0	0.000
(&) HO2 + HO2 → H2O2	3.1 <sup>E</sup> -34	-2.82 <sup>E</sup> +03	2.7 <sup>E</sup> -54	-3.180 <sup>E</sup> +03
(##) N2O5 + H2O → 2 HNO3	2.0 <sup>E</sup> -21	1.0	0.0	0.000
RO2 + NO → HO2 + NO2	4.2 <sup>E</sup> -12	1.0	0.0	-1.800 <sup>E</sup> +02
RO2 + HO2 → ROOH	4.1 <sup>E</sup> -13	1.0	0.0	-7.900 <sup>E</sup> +02
RONO2 + NO → RONO2	4.2 <sup>E</sup> -12	1.0	0.0	-1.800 <sup>E</sup> +02

RONO2	+	HO2	→	ROOH	4.1 <sup>E</sup> -13	1.0	0.0	-7.900 <sup>E</sup> +02
R2O2	+	NO	→	RO2 + NO2	4.2 <sup>E</sup> -12	1.0	0.0	-1.8 <sup>E</sup> +02
R2O2	+	HO2	→	ROOH	4.1 <sup>E</sup> -13	1.0	0.0	-7.9 <sup>E</sup> +02
RO2NP	+	NO	→	NPHE	4.2 <sup>E</sup> -12	1.0	0.0	-1.8 <sup>E</sup> +02
RO2NP	+	HO2	→	ROOH	4.1 <sup>E</sup> -13	1.0	0.0	-7.9 <sup>E</sup> +02
NONO2	+	NO	→	NO2	4.2 <sup>E</sup> -12	1.0	0.0	-1.8 <sup>E</sup> +02
NONO2	+	HO2	→	ROOH	4.1 <sup>E</sup> -13	1.0	0.0	-7.9 <sup>E</sup> +02
OH	+	HCHO	→	HO2 + CO	1.25 <sup>E</sup> -17	1.0	2.0	-0.648 <sup>E</sup> +03
OH	+	CH3CHO	→	CH3COO2	5.55 <sup>E</sup> -12	1.0	0.0	-0.311 <sup>E</sup> +03
CH3COO2	+	NO	→	NO2 + HCHO + RO2	2.0 <sup>E</sup> -11	1.0	0.0	0.000
HO2	+	CH3COO2	→	O3 + RCO3H 2	4.3 <sup>E</sup> -13	1.0	0.0	-1.040 <sup>E</sup> +03
C2H5CHO	+	OH	→	C2H5COO2	8.5 <sup>E</sup> -12	1.0	0.0	-2.516 <sup>E</sup> +02
C2H5COO2	+	NO	→	C2H5COO2	2.0 <sup>E</sup> -11	1.0	0.0	0.000
C2H5COO2	+	HO2	→	0.3 O3 + 0.7 ROOH	4.3 <sup>E</sup> -13	1.0	0.0	-1.040 <sup>E</sup> +03
PPN			→	C2H5COO2 + NO2	1.6 <sup>E</sup> +17	1.0	0.0	1.407 <sup>E</sup> +04
C2H5COO2	+	NO2	→	PPN	8.4 <sup>E</sup> -12	1.0	0.0	0.000
ACET	+	OH	→	0.8 MGLYOX + 0.2 CH3COO2 + 0.8 RO2 + 0.8 NONO2 + 0.2 HCHO	2.130 <sup>E</sup> -18	1.0	2.0	-0.530 <sup>E</sup> +02
MEK	+	OH	→	0.5 CH3CHO + 0.5 CH3COO2 + 1.5NONO2 + 0.5 HCHO + 0.5 C2H5COO2	3.240 <sup>E</sup> -18	1.0	2.0	-4.140 <sup>E</sup> +02
CRESOL	+	OH	→	0.15 RO2NP + 0.2 MGLYOX + 0.85 RO2	4.200 <sup>E</sup> -11	1.0	0.0	0.000
CRESOL	+	NO3	→	HNO3 + PHO	2.100 <sup>E</sup> -11	1.0	0.0	0.000
PHENOL	+	OH	→	0.15 RO2NP + 0.2 GLYOX + 0.85 RO2	2.630 <sup>E</sup> -11	1.0	0.0	0.000
PHENOL	+	NO3	→	HNO3 + PHO	3.600 <sup>E</sup> -12	1.0	0.0	0.000
BENZAL	+	OH	→	BENCO3	1.290 <sup>E</sup> -11	1.0	0.0	0.000
BENCO3	+	NO	→	NO2 + PHO2	2.000 <sup>E</sup> -11	1.0	0.0	0.000
BENCO3	+	HO2	→	0.3 O3 + 0.7 ROOH	4.300 <sup>E</sup> -13	1.0	0.0	-1.040 <sup>E</sup> +03
BENCO3	+	NO2	→	PBZN	8.400E-12	1.0	0.0	0.000
PBZN			→	BENCO3 + NO2	1.600 <sup>E</sup> +17	1.0	0.0	1.407 <sup>E</sup> +04
PHO2	+	NO	→	NO2 + PHO	4.200 <sup>E</sup> -12	1.0	0.0	-0.180 <sup>E</sup> +03
PHO2	+	HO2	→	ROOH	4.100 <sup>E</sup> -13	1.0	0.0	-0.790 <sup>E</sup> +03
PHO	+	NO2	→	NPHE	1.300 <sup>E</sup> -11	1.0	0.0	-0.300 <sup>E</sup> +03
PHO	+	HO2	→	PHENOL	4.100 <sup>E</sup> -13	1.0	0.0	-0.790 <sup>E</sup> +03
PHO			→	PHENOL	1.000 <sup>E</sup> -03	1.0	0.0	0.000
NPHE	+	NO3	→	HNO3 + BZ(NO2)O	3.600 <sup>E</sup> -12	1.0	0.0	0.000
BZ(NO2)O	+	NO2	→		1.300 <sup>E</sup> -11	1.0	0.0	-0.300 <sup>E</sup> +03
BZ(NO2)O	+	HO2	→	NPHE	4.100 <sup>E</sup> -13	1.0	0.0	-0.790 <sup>E</sup> +03
BZ(NO2)O			→	NPHE	1.000 <sup>E</sup> -03	1.0	0.0	0.000
ARX1	+	OH	→	CHOCOO2	1.140 <sup>E</sup> -11	1.0	0.0	0.000
ARX2	+	OH	→	C2H5COO2	1.720 <sup>E</sup> -11	1.0	0.0	0.000
GLYOX	+	OH	→	1.2 CO + 0.6 HO2 + 0.4 CHOCOO2	1.140 <sup>E</sup> -11	1.0	0.0	0.000
CHOCOO2	+	NO	→	NO2 + CO + HO2	2.000 <sup>E</sup> -11	1.0	0.0	0.000

HO2	+	CHOCO O2	→	0.3 O3 + 0.7 ROOH	4.300 <sup>E</sup> -13	1.0	0.0	-1.040 <sup>E</sup> +03
MGLYOX	+	OH	→	CO + CH3COO2	1.720 <sup>E</sup> -11	1.0	0.0	0.000
O3OLSB	+	SO2	→	H2SO4	1.000 <sup>E</sup> -13	1.0	0.0	0.000
ROOH	+	OH	→	OH	1.000 <sup>E</sup> -12	1.0	0.0	-0.190 <sup>E</sup> +03
ROOH	+	OH	→	RO2	1.900 <sup>E</sup> -12	1.0	0.0	-0.190 <sup>E</sup> +03
RONO2	+	OH	→	NO2 + 0.155 MEK + HCHO + 1.39 NONO2	1.05	C2H5CHO	+ 0.48	CH3CHO + 0.16
					2.190 <sup>E</sup> -11	1.0	0.0	0.708 <sup>E</sup> +03
OH	+	CH4	→	HCHO + RO2	6.950 <sup>E</sup> -18	1.0	2.0	1.280 <sup>E</sup> +03
OH	+	C2H6	→	CH3CHO + RO2	1.420 <sup>E</sup> -17	1.0	2.0	0.462 <sup>E</sup> +03
O3	+	C2H4	→	HCHO + 0.37 O3OLSB + 0.44 CO + 0.12 HO2	9.140 <sup>E</sup> -15	1.0	0.0	2.580 <sup>E</sup> +03
OH	+	C3H6	→	HCHO + CH3CHO + RO2	4.850 <sup>E</sup> -12	1.0	0.0	-0.504 <sup>E</sup> +03
O3	+	C3H6	→	0.53 HCHO + 0.5 CH3CHO + 0.225 O3OLSB + 0.07 CH4 + 0.15 OH + 0.28 HO2 + 0.4 CO + 0.31 HCHO + 0.31 RO2	5.51 <sup>E</sup> -15	1.0	0.0	1.878 <sup>E</sup> +03
ISOP	+	OH	→	HCHO + C2H5CHO + RO2	2.540 <sup>E</sup> -11	1.0	0.0	-0.410 <sup>E</sup> +03
ISOP	+	O3	→	0.5 HCHO + 0.5 C2H5CHO + 0.275 O3OLSB + 0.4 CO + 0.28 HO2 + 0.34 CH3CHO + 0.07 C2H6 + 0.15 OH + 0.31 RO2	1.230 <sup>E</sup> -14	1.0	0.0	2.013 <sup>E</sup> +03
ISOP	+	NO3	→	HCHO + C2H5CHO + NO2 + NONO2	2.540 <sup>E</sup> -11	1.0	0.0	1.080 <sup>E</sup> +03
OH	+	BENZ	→	0.764 RO2 + 0.236 HO2 + 0.236 PHENOL + 0.207 GLYOX + 0.49 ARX1	2.470 <sup>E</sup> -12	1.0	0.0	0.207 <sup>E</sup> +03
CH3OH	+	OH	→	HO2 + HCHO	6.390 <sup>E</sup> -18	1.0	2.0	-0.148 <sup>E</sup> +03
C2H5OH	+	OH	→	HO2 + CH3CHO	6.180 <sup>E</sup> -18	1.0	2.0	-0.532 <sup>E</sup> +03

Tableau 39 : Réactions d'ordre deux

Alcane / Alcène				preex	const	expos	Eact
(*)	+	C3H8	→	HCHO + CH3CHO + C2H5CHO + NONO2 + RONO2			
OH				1.500 <sup>E</sup> -17	1.0	2.0	0.440 <sup>E</sup> +02
(**)	+	C2H4	→	HCHO + CH3CHO + RO2			
OH				1.960 <sup>E</sup> -12	1.0	0.0	-0.438 <sup>E</sup> +03
(***)	+	ALKANE1	→	HCHO + CH3CHO + C2H5CHO + ACET + MEK + RO2 + R2O2 + NONO2 + RONO2			
OH				9.040 <sup>E</sup> -12	1.0	0.0	0.385 <sup>E</sup> +03
(****)	+	ALKANE2	→	HCHO + CH3CHO + C2H5CHO + ACET + MEK + RO2 + R2O2 + NONO2 + RONO2			
OH				6.990 <sup>E</sup> -12	1.0	0.0	0.122 <sup>E</sup> +03
(*****)	+	ALKANE3	→	HCHO + CH3CHO + C2H5CHO + ACET + MEK + RO2 + R2O2 + NONO2 + RONO2			
OH				1.110 <sup>E</sup> -11	1.0	0.0	0.110 <sup>E</sup> +03

Tableau 40 : Réactions mettant en scène les alcanes et les alcènes

Réactions Fall-off				Preex inf	Const inf	Expos inf	Eact inf
				Preex 0 FC	Const 0	Expos 0	Eact 0
				preexf	Constf	Exposf	Eactf
(E) NO	+	OH	→ HONO	3.2 <sup>E</sup> -11 7.4 <sup>E</sup> -31 1.0	3.00 <sup>E</sup> +02 3.00 <sup>E</sup> +02 1.30 <sup>E</sup> +03	0.0 -2.4 0.0	0.000 0.000 0.000
(2) NO2	+	OH	→ HNO3	6.0 <sup>E</sup> -11 2.6 <sup>E</sup> -30 0.430	3.00 <sup>E</sup> +02 3.00 <sup>E</sup> +02	0.0 -2.9	0.000 0.000
(2) NO2	+	HO2	→ HNO4	4.7 <sup>E</sup> -12 1.8 <sup>E</sup> -31 0.600	3.00 <sup>E</sup> +02 3.00 <sup>E</sup> +02	0.0 -3.2	0.000 0.000
(1) HNO4			→ NO2 + HO2	2.6 <sup>E</sup> +15 5.0 <sup>E</sup> -06 0.600	3.00 <sup>E</sup> +02 3.00 <sup>E</sup> +2	0.0 0.0	1.090 <sup>E</sup> +04 1.000 <sup>E</sup> +04
(E) NO2	+	NO3	→ N2O5	2.0 <sup>E</sup> -12 2.7 <sup>E</sup> -30 1.0	3.00 <sup>E</sup> +02 3.00 <sup>E</sup> +02 0.25 <sup>E</sup> +03	0.2 -3.4 1.0	0.000 0.000 1.050 <sup>E</sup> +03
(E) N2O5			→ NO2 + NO3	9.7 <sup>E</sup> +14 2.2 <sup>E</sup> -03 1.0	3.00 <sup>E</sup> +02 3.00 <sup>E</sup> +02 0.25 <sup>E</sup> +03	0.1 -4.4 1.0	1.108 <sup>E</sup> +04 1.108 <sup>E</sup> +04 1.050 <sup>E</sup> +03
(2) OH	+	SO2	→ HO2 + H2SO4	2.0 <sup>E</sup> -12 4.0 <sup>E</sup> -31 0.450	3.00 <sup>E</sup> +02 3.00 <sup>E</sup> +02	0.0 -3.3	0.000 0.000
(2) CH3COO2	+	NO2	→ PAN	1.200 <sup>E</sup> -11 2.700 <sup>E</sup> -28 0.300	3.00 <sup>E</sup> +02 3.00 <sup>E</sup> +02	-0.9 -7.1	0.000 0.000
(1) PAN			→ CH3COO2 + NO2	4.000 <sup>E</sup> +1 6 4.900 <sup>E</sup> -03 0.300	3.00 <sup>E</sup> +02 3.00 <sup>E</sup> +02	0.0 0.0	1.360 <sup>E</sup> +04 1.210 <sup>E</sup> +04
(2) CHOCO2	+	NO2	→ GPAN	1.200 <sup>E</sup> -11 2.700 <sup>E</sup> -28 0.300	3.00 <sup>E</sup> +02 3.00 <sup>E</sup> +02	-0.9 -7.1	0.000 0.000
(1) GPAN			→ CHOCO2 + NO2	4.000 <sup>E</sup> +1 6 4.900 <sup>E</sup> -03 0.300	3.00 <sup>E</sup> +02 3.00 <sup>E</sup> +02	0.0 0.0	1.360 <sup>E</sup> +04 1.210 <sup>E</sup> +04
(2) C2H2	+	OH	→ 0.6 CO + 0.36 HO2 + 0.64 GLYOX	9.000 <sup>E</sup> -13 5.000 <sup>E</sup> -30 0.620	3.00 <sup>E</sup> +02 3.00 <sup>E</sup> +02	2.0 -1.5	0.000 0.000

Tableau 41 : Réactions fall-off

Réactions photolytiques			
O3	+	Hv	→ 2 OH
NO2	+	Hv	→ NO + O3
H2O2	+	Hv	→ 2 OH
NO3	+	Hv	→ NO
NO3	+	Hv	→ NO2 + O3
HONO	+	Hv	→ NO + OH
HCHO	+	Hv	→ 2 HO2 + CO
HCHO	+	Hv	→ CO
CH3CHO	+	Hv	→ HCHO + HO2 + CO
C2H5CHO	+	Hv	→ CH3CHO + HO2 + CO
ACET	+	Hv	→ HCHO + CH3COO2 + RO2
MEK	+	Hv	→ CH3CHO + CH3COO2 + RO2
GLYOX	+	Hv	→ 0.8 HO2 + 0.45 HCHO + 1.55 CO
GLYOX	+	Hv	→ 0.13 HCHO + 1.87 CO
MGLYOX	+	Hv	→ CH3COO2 + CO + HO2
ARX1	+	Hv	→ CHOCOO2 + HO2
ARX2	+	Hv	→ CH3COO2 + CO + HO2
BENZAL	+	Hv	→
ROOH	+	Hv	→ OH + HO2
RONO2	+	Hv	→ NO2 + 1.315 MEK + 0.119 CH3CHO + 0.503 HO2 + 0.497 RO2

Tableau 42 : Réactions photolytiques

Valeurs nécessaires pour le calcul des constantes de réactions pour les réactions mettant en scène les alcanes et les alcènes

(\*)

PR1	PR2	PR3	PR4	PR5	PR6	PR7	PR8	PR9	Temp
0.000	0.000	0.212	0.729	0.000	0.942	0.000	0.000	0.058	260 K
0.000	0.000	0.238	0.713	0.000	0.951	0.000	0.000	0.049	280 K
0.000	0.000	0.261	0.699	0.000	0.960	0.000	0.000	0.040	300 K
0.008	0.008	0.283	0.677	0.000	0.960	0.008	0.000	0.032	320 K

Tableau 43 : Coefficients stœchiométriques

260 K	280 K	300 K	320 K
8.56 <sup>E</sup> -13	1.00 <sup>E</sup> -12	1.16 <sup>E</sup> -12	1.33 <sup>E</sup> -12

Tableau 44 : Constantes cinétiques

(\*\*)

PR1	PR2	Temp
0.338	0.831	260 K
1.014	0.493	280 K
1.614	0.193	300 K
1.868	0.066	320 K

Tableau 45 : Coefficients stœchiométriques

(\*\*\*)

PR1	PR2	PR3	PR4	PR5	PR6	PR7	PR8	PR9	Temp
0.243	0.001	0.115	0.243	0.555	0.623	0.268	0.002	0.109	260 K
0.238	0.031	0.137	0.238	0.557	0.610	0.303	0.010	0.087	280 K
0.241	0.145	0.159	0.241	0.512	0.549	0.383	0.024	0.068	300 K
0.240	0.438	0.180	0.240	0.367	0.401	0.547	0.036	0.052	320 K

Tableau 46 : Coefficients stœchiométriques

260 K	280 K	300 K	320 K
$2.05^E-12$	$2.28^E-12$	$2.50^E-12$	$2.71^E-12$

Tableau 47 : Constantes cinétiques

(\*\*\*\*)

PR1	PR2	PR3	PR4	PR5	PR6	PR7	PR8	PR9	Temp
0.000	0.339	0.089	0.534	0.452	0.267	0.575	0.002	0.159	260 K
0.001	0.329	0.110	0.524	0.510	0.241	0.634	0.007	0.125	280 K
0.002	0.347	0.145	0.530	0.523	0.187	0.713	0.013	0.100	300 K
0.006	0.408	0.193	0.561	0.460	0.109	0.811	0.024	0.080	320 K

Tableau 48 : Coefficients stœchiométriques

260 K	280 K	300 K	320 K
$4.37^E-12$	$4.52^E-12$	$4.65^E-12$	$4.77^E-12$

Tableau 49 : Constantes cinétiques

(\*\*\*\*\*)

PR1	PR2	PR3	PR4	PR5	PR6	PR7	PR8	PR9	Temp
0.001	0.023	0.200	0.036	0.997	0.068	0.593	0.019	0.339	260 K
0.004	0.032	0.201	0.051	1.094	0.050	0.668	0.041	0.281	280 K
0.009	0.51	0.018	0.075	1.165	0.031	0.745	0.079	0.224	300 K
0.022	0.094	0.249	0.109	1.199	0.016	0.813	0.149	0.171	320 K

Tableau 50 : Coefficients stœchiométriques

260 K	280 K	300 K	320 K
$7.27^E-12$	$7.49^E-12$	$7.69^E-12$	$7.87^E-12$

Tableau 51 : Constantes cinétiques

## Calcul des constantes de réactions

### Réactions de type alcanes

Pour une espèce  $i$  donnée, la constante s'écrit :

$$k_i = prex \left( \frac{const}{T} \right)^{exp_{os}} \exp \left( -\frac{E_{act}}{T} \right)$$

### Réactions de type HO2PART (&)

Pour une espèce  $i$  donnée, la constante s'écrit :

$$k_i = \left( prex \times \exp \left( -\frac{const}{T} \right) + exp_{os} \times \exp \left( -\frac{E_{act}}{T} \right) \right) * C_M * C_{H_2O}$$

avec  $C_M$  le nombre de molécules d'air :

et  $C_{H_2O}$  le nombre de molécules d'eau (fonction du taux d'humidité relative) :

### Réactions de type FALL-OFF (sauf FALLE -E-)

Pour une espèce  $i$  donnée, la constante s'écrit :

$$k_0 = prex_0 \cdot \left( \frac{T}{cst_0} \right)^{exp_0} \exp \left( -\frac{E_{act_0}}{T} \right)$$

$$k_\infty = prex_\infty \cdot \left( \frac{T}{cst_\infty} \right)^{exp_\infty} \exp \left( -\frac{E_{act_\infty}}{T} \right)$$

$$den = \log_{10} \left( \frac{k_0 \cdot C_M}{k_\infty} \right) \log_{10} \left( \frac{k_0 \cdot C_M}{k_\infty} \right) + 1$$

$$k_i = 10.0^{\log_{10} \left( \frac{FC}{den} \right)} \cdot k_0 \cdot \frac{C_M}{1 + \frac{k_0 \cdot C_M}{k_\infty}}$$

### Réactions de type FALLE

Pour une espèce  $i$  donnée, la constante s'écrit :

$$k_0 = prex_0 \cdot \left( \frac{T}{cst_0} \right)^{exp_0} \exp \left( -\frac{E_{act_0}}{T} \right)$$

$$k_\infty = prex_\infty \cdot \left( \frac{T}{cst_\infty} \right)^{exp_\infty} \exp \left( -\frac{E_{act_\infty}}{T} \right)$$

$$den = \log_{10} \left( \frac{k_0 \cdot C_M}{k_\infty} \right) \log_{10} \left( \frac{k_0 \cdot C_M}{k_\infty} \right) + 1$$

$$FC = prex_f \cdot \exp \left( -\frac{T}{cst_f} \right) + \exp_f \left( -\frac{E_{act_f}}{T} \right)$$

$$k_i = 10.0^{\log_{10} \left( \frac{FC}{den} \right)} \cdot k_0 \cdot \frac{C_M}{1 + \frac{k_0 \cdot C_M}{k_\infty}}$$

**Réactions de type 3cps→M (#) et 2cps→E (##)**

Pour une espèce *i* donnée, la constante s'écrit :

$$k_i = prex \left( \frac{const}{T} \right)^{expos} \exp \left( -\frac{Eact}{T} \right)$$

avec

$prex = preex * C_M$  pour les réactions 3cps→M

$prex = preex * C_{H2O}$  pour les réactions 2cps→E

**Réactions de photolytiques**

Les valeurs des constantes de réactions sont tabulées dans les tableaux suivants en fonction de l'angle zénithal pour trois cas : rural, urbain et régional.

	Angle zénithal										
	0	10	20	30	40	50	60	70	78	86	
NO2 -> NO + O(3P)	1.0704E-02	1.0591E-02	1.0248E-02	9.6603E-03	8.7997E-03	7.6178E-03	6.0383E-03	3.9769E-03	2.1281E-03	5.9681E-04	
O3 -> O2 + O(1D)	4.2008E-05	4.0448E-05	3.5966E-05	2.9143E-05	2.0939E-05	1.2651E-05	5.8148E-06	1.6822E-06	4.1889E-07	6.9296E-08	
NO3 -> NO + O2	1.5058E-02	1.4964E-02	1.4681E-02	1.4198E-02	1.3491E-02	1.2508E-02	1.1125E-02	9.0149E-03	6.3261E-03	1.7580E-03	
NO3 -> NO2 + O(3P)	2.7964E-02	2.7791E-02	2.7264E-02	2.6367E-02	2.5055E-02	2.3229E-02	2.0660E-02	1.6742E-02	1.1748E-02	3.2648E-03	
HNO2 -> OH + NO	2.4061E-03	2.3798E-03	2.2998E-03	2.1628E-03	1.9621E-03	1.6868E-03	1.3209E-03	8.5194E-04	4.4822E-04	1.3020E-04	
HNO3 -> OH + NO2	8.8486E-07	8.6307E-07	7.9905E-07	6.9684E-07	5.6362E-07	4.1045E-07	2.5425E-07	1.1896E-07	4.7427E-08	1.0617E-08	
H2O2 -> 2 OH	1.0284E-05	1.0105E-05	9.5702E-06	8.6848E-06	7.4618E-06	5.9281E-06	4.1503E-06	2.2970E-06	1.0680E-06	2.8296E-07	
CH2O -> H + HCO	4.1260E-05	4.0496E-05	3.8210E-05	3.4431E-05	2.9232E-05	2.2768E-05	1.5419E-05	8.0672E-06	3.5173E-06	8.4340E-07	
CH2O -> H2 + CO	5.8361E-05	5.7538E-05	5.5054E-05	5.0855E-05	4.4862E-05	3.6975E-05	2.7194E-05	1.6030E-05	7.8654E-06	2.2039E-06	
CH3OOH -> CH3O + OH	7.3872E-06	7.2644E-06	6.8968E-06	6.2865E-06	5.4388E-06	4.3665E-06	3.1058E-06	1.7599E-06	8.3579E-07	2.2626E-07	
CH3CHO -> CH3+CHO	8.5786E-06	8.3641E-06	7.7324E-06	6.7199E-06	5.3944E-06	3.8671E-06	2.3188E-06	1.0147E-06	3.6996E-07	7.2429E-08	
CH3COCH3	1.5079E-06	1.4744E-06	1.3754E-06	1.2148E-06	1.0005E-06	7.4608E-07	4.7544E-07	2.2898E-07	9.2656E-08	2.0628E-08	
C2H5CHO ->	2.6169E-05	2.5574E-05	2.3814E-05	2.0969E-05	1.7188E-05	1.2731E-05	8.4037E-06	3.8256E-06	1.5344E-06	3.4056E-07	
MEK ->	2.0506E-06	2.0044E-06	1.8679E-06	1.6472E-06	1.3539E-06	1.0072E-06	6.4068E-07	3.0866E-07	1.2533E-07	2.8135E-08	
GLYOX -> prod1	6.0687E-05	5.9585E-05	5.6288E-05	5.0834E-05	4.3310E-05	3.3922E-05	2.3177E-05	1.2306E-05	5.4679E-06	1.3532E-06	
GLYOX -> prod2	5.9467E-04	5.8982E-04	5.7508E-04	5.4975E-04	5.1234E-04	4.5989E-04	3.8650E-04	2.8042E-04	1.6558E-04	4.1437E-05	
MGLYOX ->	1.7675E-04	1.7515E-04	1.7031E-04	1.6205E-04	1.4997E-04	1.3332E-04	1.1060E-04	7.8863E-05	4.5817E-05	1.1523E-05	
BZCHO ->	5.4582E-05	5.3911E-05	5.1877E-05	4.8419E-05	4.3422E-05	3.6709E-05	2.8071E-05	1.7533E-05	9.0118E-06	2.6079E-06	
ARX1 ->	6.8803E-05	6.7867E-05	6.5041E-05	6.0259E-05	5.3413E-05	4.4363E-05	3.3031E-05	1.9852E-05	9.9110E-06	2.8433E-06	
ARX2 ->	6.8803E-04	6.7867E-04	6.5041E-04	6.0259E-04	5.3413E-04	4.4363E-04	3.3031E-04	1.9852E-04	9.9110E-05	2.8433E-05	
RONO2 ->	4.3598E-06	4.2614E-06	3.9706E-06	3.5012E-06	2.8783E-06	2.1436E-06	1.3669E-06	6.6165E-07	2.6994E-07	6.0637E-08	
CH3COCH2ONO2 ->	4.0173E-05	3.9349E-05	3.6898E-05	3.2891E-05	2.7473E-05	2.0907E-05	1.3709E-05	6.8651E-06	2.8763E-06	6.5932E-07	

Constantes de photolyse pour les scénarios rural et biogénique.

	Angle zénithal										
	0	10	20	30	40	50	60	70	78	86	
NO2 -> NO + O(3P)	8.2274E-03	8.1264E-03	7.8194E-03	7.2945E-03	6.5304E-03	5.4970E-03	4.1556E-03	2.5653E-03	1.3240E-03	4.1280E-04	
O3 -> O2 + O(1D)	3.0090E-05	2.8915E-05	2.5551E-05	2.0472E-05	1.4455E-05	8.5191E-06	3.8002E-06	1.0825E-06	2.7450E-07	4.5716E-08	
NO3 -> NO + O2	1.3441E-02	1.3341E-02	1.3035E-02	1.2508E-02	1.1725E-02	1.0617E-02	9.0397E-03	6.6812E-03	3.9714E-03	7.6730E-04	
NO3 -> NO2 + O(3P)	2.4961E-02	2.4775E-02	2.4207E-02	2.3229E-02	2.1775E-02	1.9717E-02	1.6788E-02	1.2408E-02	7.3755E-03	1.4250E-03	
HNO2 -> OH + NO	1.8260E-03	1.8028E-03	1.7325E-03	1.6123E-03	1.4375E-03	1.2021E-03	9.0162E-04	5.4809E-04	2.8312E-04	8.9775E-05	
HNO3 -> OH + NO2	6.3390E-07	6.1710E-07	5.6788E-07	4.8987E-07	3.8948E-07	2.7665E-07	1.6584E-07	7.5488E-08	3.0514E-08	7.0186E-09	
H2O2 -> 2 OH	7.4314E-06	7.2887E-06	6.8634E-06	6.1636E-06	5.2081E-06	4.0357E-06	2.7295E-06	1.4600E-06	6.8603E-07	1.8920E-07	
CH2O -> H + HCO	2.9534E-05	2.8932E-05	2.7135E-05	2.4187E-05	2.0183E-05	1.5324E-05	1.0028E-05	5.0898E-06	2.2506E-06	5.5489E-07	
CH2O -> H2 + CO	4.2531E-05	4.1856E-05	3.9823E-05	3.6407E-05	3.1588E-05	2.5387E-05	1.8017E-05	1.0234E-05	5.0653E-06	1.4833E-06	
CH3OOH -> CH3O + OH	5.3691E-06	5.2704E-06	4.9757E-06	4.4890E-06	3.8204E-06	2.9920E-06	2.0549E-06	1.1222E-06	5.3657E-07	1.5238E-07	
CH3CHO -> CH3+CHO	6.1353E-06	5.9702E-06	5.4856E-06	4.7148E-06	3.7197E-06	2.6004E-06	1.5096E-06	6.4450E-07	2.3877E-07	4.7633E-08	
CH3COCH3	1.0791E-06	1.0531E-06	9.7638E-07	8.5296E-07	6.9049E-07	5.0205E-07	3.0945E-07	1.4492E-07	5.9489E-08	1.3578E-08	
C2H5CHO ->	1.8733E-05	1.8272E-05	1.6911E-05	1.4728E-05	1.1867E-05	8.5706E-06	5.2347E-06	2.4234E-06	9.8596E-07	2.2446E-07	
MEK ->	1.4677E-06	1.4319E-06	1.3263E-06	1.1569E-06	9.3456E-07	6.7795E-07	4.1709E-07	1.9536E-07	8.0453E-08	1.8527E-08	
GLYOX -> prod1	4.3485E-05	4.2614E-05	4.0016E-05	3.5747E-05	2.9936E-05	2.2855E-05	1.5085E-05	7.7606E-06	3.4944E-06	8.9141E-07	
GLYOX -> prod2	4.8800E-04	4.8322E-04	4.6863E-04	4.4347E-04	4.0618E-04	3.5408E-04	2.8276E-04	1.8679E-04	9.8699E-05	2.7768E-05	
MGLYOX ->	1.4355E-04	1.4202E-04	1.3740E-04	1.2947E-04	1.1786E-04	1.0188E-04	8.0492E-05	5.2507E-05	2.7551E-05	7.8198E-06	
BZCHO ->	4.0799E-05	4.0227E-05	3.8497E-05	3.5564E-05	3.1364E-05	2.5827E-05	1.8979E-05	1.1267E-05	5.7454E-06	1.7874E-06	
ARX1 ->	5.0608E-05	4.9832E-05	4.7493E-05	4.3554E-05	3.7976E-05	3.0752E-05	2.2073E-05	1.2731E-05	6.3833E-06	1.9305E-06	
ARX2 ->	5.0608E-04	4.9832E-04	4.7493E-04	4.3554E-04	3.7976E-04	3.0752E-04	2.2073E-04	1.2731E-04	6.3833E-05	1.9305E-05	
RONO2 ->	3.1197E-06	3.0433E-06	2.8185E-06	2.4581E-06	1.9862E-06	1.4423E-06	8.8945E-07	4.1852E-07	1.7321E-07	3.9890E-08	
CH3COCH2ONO2 ->	2.8747E-05	2.8103E-05	2.6194E-05	2.3095E-05	1.8960E-05	1.4067E-05	8.9179E-06	4.3378E-06	1.8437E-06	4.3372E-07	

Constantes de photolyse pour le scénario régional.

	0	10	20	30	40	50	60	70	78	86
NO2 -> NO + O(3P)	6.4259E-03	6.3291E-03	6.0364E-03	5.5411E-03	4.8343E-03	3.9133E-03	2.8046E-03	1.6258E-03	8.4761E-04	2.8499E-04
O3 -> O2 + O(1D)	2.1722E-05	2.0811E-05	1.8217E-05	1.4361E-05	9.8947E-06	5.6452E-06	2.4353E-06	6.8859E-07	1.7790E-07	2.9721E-08
NO3 -> NO + O2	1.2072E-02	1.1959E-02	1.1612E-02	1.1011E-02	1.0114E-02	8.8482E-03	7.0852E-03	4.6419E-03	2.3055E-03	4.5922E-04
NO3 -> NO2 + O(3P)	2.2420E-02	2.2210E-02	2.1565E-02	2.0449E-02	1.8784E-02	1.6432E-02	1.3158E-02	8.6206E-03	4.2817E-03	8.5284E-04
HNO2 -> OH + NO	1.4094E-03	1.3876E-03	1.3216E-03	1.2101E-03	1.0515E-03	8.4623E-04	6.0214E-04	3.4806E-04	1.8334E-04	6.1439E-05
HNO3 -> OH + NO2	4.5993E-07	4.4642E-07	4.0704E-07	3.4546E-07	2.6800E-07	1.8410E-07	1.0628E-07	4.7526E-08	1.9658E-08	4.5896E-09
H2O2 -> 2 OH	5.4555E-06	5.3353E-06	4.9789E-06	4.4002E-06	3.6282E-06	2.7173E-06	1.7646E-06	9.2133E-07	4.4394E-07	1.2530E-07
CH2O -> H + HCO	2.1458E-05	2.0957E-05	1.9473E-05	1.7072E-05	1.3893E-05	1.0190E-05	6.4091E-06	3.1881E-06	1.4438E-06	3.6102E-07
CH2O -> H2 + CO	3.1540E-05	3.0951E-05	2.9186E-05	2.6260E-05	2.2322E-05	1.7259E-05	1.1740E-05	6.4882E-06	3.2941E-06	9.8966E-07
CH3OOH -> CH3O + OH	3.9663E-06	3.8823E-06	3.6328E-06	3.2261E-06	2.6798E-06	2.0282E-06	1.3361E-06	7.0992E-07	3.4797E-07	1.0169E-07
CH3CHO -> CH3+CHO	4.4437E-06	4.3111E-06	3.9242E-06	3.3176E-06	2.5532E-06	1.7260E-06	9.6563E-07	4.0604E-07	1.5376E-07	3.0966E-08
CH3COCH3	7.8276E-07	7.6162E-07	6.9959E-07	6.0118E-07	4.7469E-07	3.3363E-07	1.9790E-07	9.1015E-08	3.8227E-08	8.8363E-09
C2H5CHO ->	1.3592E-05	1.3217E-05	1.2120E-05	1.0383E-05	8.1605E-06	5.6978E-06	3.3499E-06	1.5234E-06	6.3411E-07	1.4628E-07
MEK ->	1.0648E-06	1.0357E-06	9.5045E-07	8.1548E-07	6.4259E-07	4.5060E-07	2.6679E-07	1.2270E-07	5.1702E-08	1.2063E-08
GLYOX -> prod1	3.1628E-05	3.0901E-05	2.8748E-05	2.5261E-05	2.0629E-05	1.5213E-05	9.6452E-06	4.8582E-06	2.2411E-06	5.8065E-07
GLYOX -> prod2	3.9767E-04	3.9977E-04	3.8449E-04	3.5825E-04	3.1984E-04	2.6757E-04	2.0002E-04	1.1967E-04	6.0187E-05	1.9927E-05
MGLYOX ->	1.1662E-04	1.1645E-04	1.1175E-04	1.0373E-04	9.2104E-05	7.6512E-05	5.6730E-05	3.3701E-05	1.6955E-05	5.6089E-06
BZCHO ->	3.1034E-05	3.0513E-05	2.8944E-05	2.6318E-05	2.2638E-05	1.7972E-05	1.2582E-05	7.1632E-06	3.7350E-06	1.2150E-06
ARX1 ->	3.7888E-05	3.7202E-05	3.5144E-05	3.1725E-05	2.6993E-05	2.1108E-05	1.4497E-05	8.1002E-06	4.1645E-06	1.2994E-06
ARX2 ->	3.7888E-04	3.7202E-04	3.5144E-04	3.1725E-04	2.6993E-04	2.1108E-04	1.4497E-04	8.1002E-05	4.1645E-05	1.2994E-05
RONO2 ->	2.2624E-06	2.2005E-06	2.0190E-06	1.7321E-06	1.3652E-06	9.5821E-07	5.6864E-07	2.6271E-07	1.1124E-07	2.5944E-08
CH3COCH2ONO2 ->	2.0864E-05	2.0336E-05	1.8778E-05	1.6285E-05	1.3040E-05	9.3489E-06	5.7002E-06	2.7205E-06	1.1836E-06	2.8210E-07

Constantes de photolyse pour le scénario urbain.

# Le mécanisme Melchior

## Les espèces chimiques prises en compte

Il comporte 44 espèces actives régies par 116 réactions. Ces espèces se divisent en sept groupes, les inorganiques (cf. tableau 1.1), les hydrocarbures (cf. tableau 1.2), les espèces carbonées (cf. tableau 1.3), les nitrates organiques (cf. tableau 1.4), les peroxydes organiques (cf. tableau 1.5), les radicaux (per)oxy (cf. tableau 1.6) et les opérateurs chimiques (cf. tableau 1.7)

Espèces inorganiques					
O3 <i>ozone</i>	H2O2 <i>Hydrogen peroxide</i>	OH Hydroxy radical	HO2 <i>Hydroperoxy radical</i>	NO <i>Nitric oxide</i>	NO2 <i>Nitrogen dioxide</i>
NO3 <i>Nitrogen trioxide</i>	N2O5 <i>Dinitrogen pentoxide</i>	HONO <i>Nitous acide</i>	HNO3 <i>Nitric acide</i>	CO <i>Carbon monoxide</i>	SO2 <i>Sulfur dioxide</i>

Tableau 1.1 : Espèces inorganiques de Melchior

Espèces hydrocarbures			
CH4 <i>methane</i>	C2H6 <i>ethane</i>	NC4H10 <i>n-butane</i>	C2H4 <i>ethene</i>
C3H6 <i>propene</i>	OXYL <i>o-xylene</i>	C5H8 <i>isoprene</i>	APINEN <i><math>\alpha</math>-pinene</i>

Tableau 1.2 : Espèces hydrocarbures de Melchior

Espèces carbonées			
HCHO <i>formaldehyde</i>	CH3CHO <i>acetaldehyde</i>	CH3COE <i>Methyl ethyl ketone</i>	GLYOX <i>glyoxal</i>
MGLYOX <i>Methyl glyoxal</i>	CH3COY <i>Dimethyl glyoxal</i>	MEMALD <i>Unsaturated dicarbonyls</i>	MVK <i>Methyl vinyl ketone</i>
MAC <i>methacroleine</i>			

Tableau 1.3 : Espèces carbonées de Melchior

Espèces organiques nitrates		
PAN <i>Peroxyacetyl nitrate</i>	CARNIT <i>Nitrate carbonyl taken as <math>\alpha</math>-nitrooxy acetone</i>	ISNI <i>Unsaturated nitrate from isoprene degradation</i>

Tableau 1.4 : Espèces organiques nitrates de Melchior

Espèces organiques peroxydes	
CH3CO2H <i>methyl hydroperoxidel</i>	PAA <i>peroxy acetyl acid</i>

Tableau 1.5 : Espèces organiques peroxydes de Melchior

<b>Espèces (per)oxy radicaux</b>	
<b>CH3O2</b> <i>methyl peroxy radical</i>	<b>CH3COO</b> <i>peroxy acetyl radical</i>

Tableau 1.6 : Espèces (per)oxy radicaux de Melchior

<b>Opérateurs</b>			
<b>ORO2</b> <i>Représente les peroxyde radicaux créés par OH sur C2H5, NC4H10, C2H4, C3H6, OXYL, CH3COE, MEMALD et MVK</i>	<b>OROOH</b> <i>Représente les peroxydes organiques provenant des réactions ORO2+HO2</i>	<b>ORO2b</b> <i>Représente les radicaux peroxydes produits par C5H8 et APINEN+OH</i>	<b>OROOHb</b> <i>Représente les peroxydes organiques biogéniques de ORO2b+HO2 et ORO2b+ORO2b</i>
<b>ORCO3</b> <i>Représente les radicaux peroxydes produits par MACR+OH et MEMALD photolyse</i>	<b>OPAN</b> <i>Représente les composants homologues à PAN</i>	<b>ORCO3H</b> <i>Représente les peroxydes organiques de ORCO3+HO2</i>	<b>ORO2NI</b> <i>Représente les radicaux peroxydes nitrates organiques de C2H4, C3H6, C5H8, APINEN avec NO3 et de ISNI avec OH</i>

Tableau 1.7 : Opérateurs de Melchior

## Les réactions

Les tableaux suivants énumèrent les différentes réactions prises en compte dans le mécanisme chimique Melchior. On remarque qu'il comporte 11 réactions de type fall-off et 22 réactions photolytiques. Ces réactions chimiques sont de différentes sortes : les réactions inorganiques (cf. tableau 2.1), la chimie de SO<sub>x</sub> (cf. tableau 2.2), la chimie des COV biogéniques (cf. tableau 2.3), celle des ORO2 (cf. tableau 2.4), des PAN (cf. tableau 2.5), des nitrates (cf. tableau 2.6), des hydrocarbures oxydés par OH (cf. tableau 2.7), des carbonyles et peroxydes oxydés par OH (cf. tableau 2.8), des hydrocarbures et aldéhydes oxydés par NO<sub>3</sub> (cf. tableau 2.9), des hydrocarbures insaturés oxydés par O<sub>3</sub> (cf. tableau 2.10), de conversion des radicaux organiques (cf. tableau 2.11), de recombinaison des radicaux organiques (cf. tableau 2.12), des nitrates organiques et pernitrates (cf. tableau 2.13), et enfin les réactions photolytiques (cf. tableau 2.14).

Sur la droite du tableau figurent les valeurs nécessaires pour le calcul des constantes de réactions, qui sont détaillées en partie 3.

Réaction de chimie inorganique				preex	const	expos	Eact
O3	+	NO	→ NO2	1.8 <sup>E</sup> -12	1.0	0.0	1.370 <sup>E</sup> +03
O3	+	NO2	→ NO3	1.2 <sup>E</sup> -13	1.0	0.0	2.450 <sup>E</sup> +03
O3	+	OH	→ HO2	1.9 <sup>E</sup> -12	1.0	0.0	1.000 <sup>E</sup> +03
O3	+	HO2	→ OH	1.4 <sup>E</sup> -14	1.0	0.0	0.600 <sup>E</sup> +03
NO	+	HO2	→ NO2 + OH	3.7 <sup>E</sup> -12	1.0	0.0	-0.240 <sup>E</sup> +03
HO2	+	OH	→ H2O	4.8 <sup>E</sup> -11	1.0	0.0	-0.250 <sup>E</sup> +03
OH	+	H2O2	→ HO2	2.9 <sup>E</sup> -12	1.0	0.0	0.160 <sup>E</sup> +03
HNO3	+	OH	→ NO3	5.5 <sup>E</sup> -15	1.0	0.0	-0.985 <sup>E</sup> +03
CO	+	OH	→ HO2 + CO2	2.0 <sup>E</sup> -33	3.00 <sup>E</sup> +02	1.0	0.000
HO2	+	HO2	→ H2O2	2.2 <sup>E</sup> -13	1.0	0.0	-0.740 <sup>E</sup> +03
HO2	+	HO2 + H2O	→ H2O2	4.52 <sup>E</sup> -34	1.0	0.0	-2.827 <sup>E</sup> +03
NO3	+	NO	→ 2 NO2	1.8 <sup>E</sup> -11	1.0	0.0	-0.110 <sup>E</sup> +03
NO2	+	NO3	→ NO + NO2	4.50 <sup>E</sup> -14	1.0	0.0	1.260 <sup>E</sup> +03
HONO	+	OH	→ NO2	1.8 <sup>E</sup> -11	3.00 <sup>E</sup> +02	0.0	3.900 <sup>E</sup> +02
				<b>Constante fixée</b>			
NO3	+	HO2	→ OH + NO2	4.00 <sup>E</sup> -12			
NO3	+	H2O2	→ HO2 + HNO3	2.00 <sup>E</sup> -15			
N2O5	+	H2O	→ 2 HNO3	2.60 <sup>E</sup> -22			
N2O5	+	2 H2O	→ 2 HNO3	2.0 <sup>E</sup> -39			
				<b>Preex inf</b>	<b>Const inf</b>	<b>Expos inf</b>	<b>Eact inf</b>
				<b>Preex 0</b>	<b>Const 0</b>	<b>Expos 0</b>	<b>Eact 0</b>
				<b>FC</b>			
NO2	+	OH + M	→ HNO3	4.77 <sup>E</sup> -11	3.00 <sup>E</sup> +02	1.4	0.000
				3.40 <sup>E</sup> -30	3.00 <sup>E</sup> +02	3.2	0.000
				0.3			
NO2	+	NO3 + M	→ N2O5	4.2 <sup>E</sup> -12	3.00 <sup>E</sup> +02	-0.2	0.000
				4.1 <sup>E</sup> -13	3.00 <sup>E</sup> +02	3.4	0.000
				4.2 <sup>E</sup> -12			
N2O5	+	M	→ NO3 + NO2	9.7 <sup>E</sup> -14	3.00 <sup>E</sup> +02	-0.1	1.108 <sup>E</sup> +04
				1.0 <sup>E</sup> -03	3.00 <sup>E</sup> +02	3.5	1.100 <sup>E</sup> +04
				0.33			
NO	+	OH + M	→ HONO	1.50 <sup>E</sup> -11	3.00 <sup>E</sup> +02	0.5	0.000
				7.00 <sup>E</sup> -30	3.00 <sup>E</sup> +02	2.6	0.000
				0.6			

Tableau 2.1 : Réactions inorganiques de Melchior

Réaction de la chimie des SOx		Preex inf	Const inf	Expos inf	Eact inf
		Preex 0	Const 0	Expos 0	Eact 0
		FC			
SO2 + OH + M → H2SO4 + HO2		2.00E-12	3.00E+02	0.0	0.000
		4.00E-31	3.00E+02	3.3	0.000
		0.45			
CH3O2 + SO2 → HO2 + H2SO4 + HCHO	<b>Constante fixée</b>				
		4.00 <sup>E</sup> -17			

Tableau 2.2 : Réaction de la chimie des SOx

Réaction des opérateurs des COV biogéniques		preex	const	expos	Eact
ORO2b + NO → 0.86 NO2 + 0.78 HO2 + 0.14 ISNI		1.6 <sup>E</sup> -11	1.0	0.0	0.180 <sup>E</sup> +03
		2.7 <sup>E</sup> -13	1.0	0.0	-1.000 <sup>E</sup> +03
ORO2b + HO2 → OROOHb		2.44 <sup>E</sup> -11	1.0	0.0	0.223 <sup>E</sup> +03
CH3O2 + ORO2b → 0.8 HO2 + 0.5 HCHO		1.18 <sup>E</sup> -11	1.0	0.0	0.127 <sup>E</sup> +03
CH3COO + ORO2b → 0.5 HCHO + 1.5 HO2 + 0.7 CO2		<b>Constante fixée</b>			
ORO2b + NO3 → HO2 + NO2		1.2 <sup>E</sup> -12			
OROOHb + OH → OH		8.0 <sup>E</sup> -11			

Tableau 2.3 : Réaction des opérateurs des COV biogéniques

Réaction des opérateurs des ORO2		preex	const	expos	Eact
ORO2 + HO2 → OROOH		2.7 <sup>E</sup> -13	1.0	0.0	-1.000 <sup>E</sup> +03
CH3O2 + ORO2 → 0.65 HCHO + 0.8 HO2 + 0.35 CH3OH		1.5 <sup>E</sup> -13	1.0	0.0	-0.220 <sup>E</sup> +03
		8.60 <sup>E</sup> -13	1.0	0.0	-0.260 <sup>E</sup> +03
CH3COO + ORO2 → 0.8 CH3O2 + 0.8 CO2 + 0.8 HO2		4.35 <sup>E</sup> -12	1.0	0.0	-0.455 <sup>E</sup> +03
ORROH + OH → 0.8 OH + 0.2 ORO2		<b>Constante fixée</b>			
ORO2 + NO → NO2 + HO2		4.0 <sup>E</sup> -12			
ORO2 + ORO2 → 1.3 HO2		6.4 <sup>E</sup> -14			
ORO2 + NO3 → NO2 + HO2		1.2 <sup>E</sup> -12			

Tableau 2.4 : Réaction des opérateurs des ORO2

Réaction des opérateurs PAN				preex	const	expos	Eact
MAC	+	OH	→ 0.5 CH3COE + 0.5 CO2 + 0.5 ORCO3	1.86 <sup>E</sup> -11	1.0	0.0	-0.175 <sup>E</sup> +03
ORCO3	+	HO2	→ <b>ORCO3H</b>	2.70 <sup>E</sup> -13	1.0	0.0	-1.000 <sup>E</sup> +03
ORCO3	+	CH3CO O	→ CH3O2 + CO2 + HO2	5.60 <sup>E</sup> -12	1.0	0.0	-0.530 <sup>E</sup> +03
ORCO3	+	CH3O2	→ HCHO + 0.5 HO2	7.90 <sup>E</sup> -12	1.0	0.0	-0.140 <sup>E</sup> +03
OPAN	+	OH	→ NO3 + CO2	3.25 <sup>E</sup> -13	1.0	0.0	-0.500 <sup>E</sup> +03
				<b>Constante fixée</b>			
ORCO3	+	NO	→ NO2 + HO2	1.40 <sup>E</sup> -11			
ORCO3	+	NO3	→ NO2 + HO2	4.00 <sup>E</sup> -12			
ORCO3H	+	HO2	→ 0.2 ORCO3	1.64 <sup>E</sup> -11			
				<b>Preex inf</b>	<b>Const inf</b>	<b>Expos inf</b>	<b>Eact inf</b>
				<b>Preex 0</b>	<b>Const 0</b>	<b>Expos 0</b>	<b>Eact 0</b>
				<b>FC</b>			
ORCO3	+	NO2 + M	→ OPAN	1.20 <sup>E</sup> -11	3.00 <sup>E</sup> +02	0.9	0.000
				2.70 <sup>E</sup> -28	3.00 <sup>E</sup> +02	7.1	0.000
				0.3			
OPAN	+	M	→ ORCO3 + NO2	5.4 <sup>E</sup> +13	3.00 <sup>E</sup> +02	0.0	1.383 <sup>E</sup> +04
				4.9 <sup>E</sup> -03	3.00 <sup>E</sup> +02	0.0	1.210 <sup>E</sup> +04
				0.3			

Tableau 2.5 : Réaction des opérateurs PAN

Réaction des opérateurs nitrates				preex	const	expos	Eact
APINEN	+	NO3	→ CH3CHO + CH3COE + ORO2NI	1.19 <sup>E</sup> -12	1.0	0.0	0.490 <sup>E</sup> +03
ORO2NI	+	HO2	→	2.70 <sup>E</sup> -13	1.0	0.0	-1.000 <sup>E</sup> +03
				<b>Constante fixée</b>			
C2H4	+	NO3	→ 0.5 CARNIT + HCHO + ORO2NI	2.00 <sup>E</sup> -16			
C3H6	+	NO3	→ 0.5 CARNIT + 1.5 HCHO + 0.5 CH3CHO + 0.5 HO2 + ORO2NI	9.45 <sup>E</sup> -15			
ISNI	+	OH	→ ORO2NI + 0.95 CH3CHO + 0.475 CH3COE + 0.475 MGLYOX + 0.05 ISNI + 0.05 HO2	3.40 <sup>E</sup> -11			
C5H8	+	NO3	→ ORO2NI + 0.85 ISNI + 0.1 MAC + 0.05 MVK + 0.15 HCHO + 0.8 HO2	7.80 <sup>E</sup> -13			
ORO2NI	+	NO	→ 1.5 NO2	4.00 <sup>E</sup> -11			
ORO2NI	+	NO3	→ 1.5 NO2	1.20 <sup>E</sup> -12			

Tableau 2.6 : Réaction des opérateurs nitrates

Réaction hydrocarbures oxydés par OH				preex	const	expos	Eact
CH4	+	OH	→ CH3O2	2.30 <sup>E</sup> -12	1.0	0.0	1.765 <sup>E</sup> +03
C2H6	+	OH	→ CH3CHO + ORO2	7.90 <sup>E</sup> -23	1.0	0.0	1.030 <sup>E</sup> +03
NC4H10	+	OH	→ 0.9 CH3COE + 0.1 CH3CHO + 0.1 CH3COO + 0.9 ORO2	1.36 <sup>E</sup> -12	3.00 <sup>E</sup> +0 2	-2.0	-0.190 <sup>E</sup> +03
C5H8	+	OH	→ 0.32 MAC + 0.42 MVK + 0.74 HCHO + ORO2b	2.55 <sup>E</sup> -11	1.0	0.0	-0.410 <sup>E</sup> +03
APINEN	+	OH	0.8 CH3CHO + 0.8 CH3COE + ORO2b	1.21 <sup>E</sup> -11	1.0	0.0	-0.444 <sup>E</sup> +03
				<b>Constante fixée</b>			
OXYL	+	OH3	→ MEMALD + MGLYOX + ORO2	1.37 <sup>E</sup> -11			
				<b>Preex inf</b>	<b>Const inf</b>	<b>Expos inf</b>	<b>Eact inf</b>
				<b>Preex 0</b>	<b>Const 0</b>	<b>Expos 0</b>	<b>Eact 0</b>
				<b>FC</b>			
C2H4	+	OH + M	→ 2 HCHO + ORO2	9.00 <sup>E</sup> -12	3.00 <sup>E</sup> +0 2	0.0	0.000
				7.00 <sup>E</sup> -29	3.00 <sup>E</sup> +0 2	3.1	0.000
				0.7			
C3H6	+	OH + M	→ HCHO + CH3CHO + ORO2	3.0 <sup>E</sup> -11	3.00 <sup>E</sup> +0 2	0.0	0.000
				8.0 <sup>E</sup> -27	3.00 <sup>E</sup> +0 2	3.5	0.000
				0.5			

Tableau 2.7 : Réaction hydrocarbures oxydés par OH

Réaction carbonyles et peroxides oxydés par OH				preex	const	expos	Eact
HCHO	+	OH	→ CO + HO2	8.60 <sup>E</sup> -12	1.0	0.0	-0.020 <sup>E</sup> +03
CH3CHO	+	OH	→ CH3COO	5.60 <sup>E</sup> -12	1.0	0.0	-0.310 <sup>E</sup> +03
CH3COE	+	OH	→ CH3COY + ORO2	2.92 <sup>E</sup> -13	3.00 <sup>E</sup> +0 2	-2.0	-0.414 <sup>E</sup> +03
MVK	+	OH	→ 0.266 MGLYOX + 0.266 HCHO + 0.684 CH3CHO + 0.684 CH3COO + 0.05 ISNI + 0.95 ORO2	4.10 <sup>E</sup> -12	1.0	0.0	-0.453 <sup>E</sup> +03
CH3O2H	+	OH	→ CH3O2	1.19 <sup>E</sup> -12	1.0	0.0	-0.190 <sup>E</sup> +03
PPA	+	OH	→ CH3COO	1.19 <sup>E</sup> -12	1.0	0.0	-0.190 <sup>E</sup> +03
CH3O2H	+	OH	→ HCHO + OH	1.19 <sup>E</sup> -12	1.0	0.0	-0.190 <sup>E</sup> +03
				<b>Constante fixée</b>			
MEMALD	+	OH	→ GLYOX + MGLYOX + ORO2	5.60 <sup>E</sup> -11			
GLYOX	+	OH	→ 2 CO + HO2	1.10E-11			
MGLYOX	+	OH	→ CH3COO + CO	1.50E-11			

Tableau 2.8 : Réaction carbonyles et peroxides oxydés par OH

Réactions hydrocarbures et aldéhydes oxydés par NO3				Constante fixée
HCHO	+	NO3	→ CO + HNO3 + HO2	5.80 <sup>E</sup> -16
CH3CHO	+	NO3	→ CH3COO + HNO3	2.80E-15
CH3O2	+	NO3	→ HCHO + HO2 + NO2	1.20E-12
CH3COO	+	NO3	→ CH3O2 + NO2 + CO2	4.00E-12

Tableau 2.9 : Réactions hydrocarbures et aldéhydes oxydés par NO3

Réactions des hydrocarbures insaturés oxydés par O3				preex	const	expos	Eact
C2H4	+	O3	→ HCHO + 0.12 HO2 + 0.13 H2 + 0.44 CO	9.10 <sup>E</sup> -15	1.0	0.0	2.580 <sup>E</sup> +03
C3H6	+	O3	→ 0.53 HCHO + 0.5 CH3CHO + 0.31 CH3O2 + 0.28 HO2 + 0.15 OH + 0.065 H2 + 0.4 CO + 0.7 CH4	5.50 <sup>E</sup> -15	13.0	0.0	1.880 <sup>E</sup> +03
C5H8	+	O3	→ 0.67 MAC + 0.26 MVK + 0.55 OH + 0.07 C3H6 + 0.8 HCHO + 0.06 HO2 + 0.05 CO + 0.3 O3	1.20 <sup>E</sup> -14	1.0	0.0	2.013 <sup>E</sup> +03
MAC	+	O3	→ 0.8 MGLYOX + 0.7 HCHO + 0.215 OH + 0.275 HO2 + 0.2 CO + 0.2 O3	5.30 <sup>E</sup> -15	1.0	0.0	2.520 <sup>E</sup> +03
MVK	+	O3	→ 0.82 MGLYOX + 0.8 HCHO + 0.04 CH3CHO + 0.08 OH + 0.06 HO2 + 0.05 CO + 0.2 O3	4.30 <sup>E</sup> -15	1.0	0.0	2.016 <sup>E</sup> +03
APINEN	+	O3	→ 1.27 CH3CHO + 0.53 CH3COE + 0.14 CO + 0.62 ORO2 + 0.42 HCHO + 0.85 OH + 0. HO2	1.00 <sup>E</sup> -15	1.0	0.0	0.736 <sup>E</sup> +03

Tableau 2.10 : Réactions des hydrocarbures insaturés oxydés par O3

Réactions de conversion des radicaux organiques				preex	const	expos	Eact
CH3O2	+	NO	→ HCHO + NO2 + HO2	4.20 <sup>E</sup> -12	1.0	0.0	-0.180 <sup>E</sup> +03
CH3COO	+	NO	→ CH3O2 + NO2 + CO2	Constante fixée			
				2.0 <sup>E</sup> -11			

Tableau 2.11 : Réactions de conversion des radicaux organiques

Réactions de recombinaison des radicaux organiques				preex	const	expos	Eact
CH3O2	+	HO2	→ CH3O2H	4.10 <sup>E</sup> -15	1.0	0.0	-0.790 <sup>E</sup> +03
CH3COO	+	HO2	→ 0.67 PPA + 0.33 O3	4.30 <sup>E</sup> -13	1.0	0.0	-1.040 <sup>E</sup> +03
CH3O2	+	CH3O2	→ 1.35 HCHO + 0.7 HO2	1.13 <sup>E</sup> -13	1.0	0.0	-0.356 <sup>E</sup> +03
CH3COO	+	CH3O2	→ 0.5 CH3O2 + 0.5 CO2 + HCHO + 0.5 HO2	3.34 <sup>E</sup> -12	1.0	0.0	-0.400 <sup>E</sup> +03
CH3COO	+	CH3COO	→ 2 CH3O2 + 2 CO2	2.80 <sup>E</sup> -12	1.0	0.0	-0.530 <sup>E</sup> +03

Tableau 2.12 : Réactions de recombinaison des radicaux organiques

Réactions des nitrates organiques et pernitrates	Preex inf	Const inf	Expos inf	Eact inf
	Preex 0	Const 0	Expos 0	Eact 0
	FC			
CH <sub>3</sub> COO + NO <sub>2</sub> + M → PAN	1.20 <sup>E</sup> -11	3.00 <sup>E</sup> +02	0.9	0.000
	2.70 <sup>E</sup> -28	3.00 <sup>E</sup> +02	7.1	0.000
PAN + M → CH <sub>3</sub> COO + NO <sub>2</sub>	0.3			
	5.40 <sup>E</sup> +1	1.0	0.0	1.383 <sup>E</sup> +04
	4.90 <sup>E</sup> -3	1.0	0.0	1.210 <sup>E</sup> +04
	0.3			
PAN + OH → HCHO + NO <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub>	<b>Constante fixée</b>			
	9.50 <sup>E</sup> -13	1.0	0.0	0.650 <sup>E</sup> +03
CARNIT + OH → CH <sub>3</sub> CHO + CO + NO <sub>2</sub>	5.60 <sup>E</sup> -12	1.0	0.0	-0.310 <sup>E</sup> +03

Tableau 2.13 : Réactions des nitrates organiques et pernitrates

Réactions photolytiques			
O <sub>3</sub>	+	Hv	→ 2 OH
NO <sub>2</sub>	+	Hv	→ NO + O <sub>3</sub>
NO <sub>3</sub>	+	Hv	→ NO
NO <sub>3</sub>	+	Hv	→ NO <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+	Hv	→ 2 OH
HNO <sub>3</sub>	+	Hv	→ NO <sub>2</sub> + OH
HONO	+	Hv	→ NO + OH
HCHO	+	Hv	→ 2 HO <sub>2</sub> + CO
HCHO	+	Hv	→ CO + H <sub>2</sub>
CH <sub>3</sub> CHO	+	Hv	→ CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + CO
CH <sub>3</sub> COY	+	Hv	→ 2 CH <sub>3</sub> COO
MGLYOX	+	Hv	→ CH <sub>3</sub> COO + HO <sub>2</sub> + CO
GLYOX	+	Hv	→ 0.6 HO <sub>2</sub> + 2 CO + 1.4 H <sub>2</sub>
MEMALD	+	Hv	→ 0.5 MVK + 0.5 MALEIC + 0.5 ORCO <sub>3</sub> + 0.5 HCHO + 0.5 HO <sub>2</sub>
CH <sub>3</sub> COE	+	Hv	→ CH <sub>3</sub> COO + CH <sub>3</sub> CHO + ORO <sub>2</sub>
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	+	Hv	→ NO <sub>2</sub> + NO <sub>3</sub>
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> H	+	Hv	→ HCHO + OH + HO <sub>2</sub>
PPA	+	Hv	→ CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> + OH
PAN	+	Hv	→ CH <sub>3</sub> COO + NO <sub>2</sub>
ORCO <sub>3</sub> H	+	Hv	→ OH + HO <sub>2</sub>
OROOH	+	Hv	→ OH + HO <sub>2</sub>
OROOHb	+	Hv	→ OH + HO <sub>2</sub>

Tableau 2.14 : Réactions photolytiques

## Calcul des constantes de réactions

### Réactions appliquant la loi d'Arrhenius

Pour une espèce  $i$  donnée, la constante s'écrit :

$$k_i = prex \left( \frac{const}{T} \right)^{exp0} \exp \left( -\frac{Eact}{T} \right)$$

### Réactions de type FALL-OFF (sauf FALLE -E-)

Pour une espèce  $i$  donnée, la constante s'écrit :

$$k_0 = prex_0 \cdot \left( \frac{T}{cst_0} \right)^{exp_0} \exp \left( -\frac{Eact_0}{T} \right)$$

$$k_\infty = prex_\infty \cdot \left( \frac{T}{cst_\infty} \right)^{exp_\infty} \exp \left( -\frac{Eact_\infty}{T} \right)$$

$$den = \log_{10} \left( \frac{k_0 \cdot C_M}{k_\infty} \right) \log_{10} \left( \frac{k_0 \cdot C_M}{k_\infty} \right) + 1$$

$$k_i = 10.0^{\log_{10} \left( \frac{FC}{den} \right)} \cdot k_0 \cdot \frac{C_M}{1 + \frac{k_0 \cdot C_M}{k_\infty}}$$

### Réactions de type FALLE

Pour une espèce  $i$  donnée, la constante s'écrit :

$$k_0 = prex_0 \cdot \left( \frac{T}{cst_0} \right)^{exp_0} \exp \left( -\frac{Eact_0}{T} \right)$$

$$k_\infty = prex_\infty \cdot \left( \frac{T}{cst_\infty} \right)^{exp_\infty} \exp \left( -\frac{Eact_\infty}{T} \right)$$

$$den = \log_{10} \left( \frac{k_0 \cdot C_M}{k_\infty} \right) \log_{10} \left( \frac{k_0 \cdot C_M}{k_\infty} \right) + 1$$

$$FC = prex_f \cdot \exp \left( -\frac{T}{cst_f} \right) + \exp_f \left( -\frac{Eact_f}{T} \right)$$

$$k_i = 10.0^{\log_{10} \left( \frac{FC}{den} \right)} \cdot k_0 \cdot \frac{C_M}{1 + \frac{k_0 \cdot C_M}{k_\infty}}$$

# Annexe 2 :

## Les différentes machines parallèles existantes

Il existe deux sortes de machines destinées aux calculs parallèles, les machines dites massivement parallèles et les réseaux (« clusters ») de PC. Nous allons dans cette partie présenter les différences de ces deux modes de calculs et les machines existantes dans les différents laboratoires.

### Les clusters

Les clusters de PC sont multiples et de différentes performances, en effet, chaque laboratoire peut en mettant en réseau plusieurs machines créer un cluster. Cette technique a l'avantage de permettre une gestion des ressources 'mortes' d'un laboratoire. Il y a en effet de nombreuses machines qui ne tournent pas à certaines périodes de l'année (exemple : vacances scolaires, week-end), les relier entre elles permet de créer un cluster à moindre coût. Au laboratoire deux clusters existent. Des PC intel3 de 800MHz, 512 Mo de mémoire sont reliés par un réseau dit Ethernet Full Duplex de 100Mbits/s. Une différence existe entre ces deux clusters, l'un est dédié aux calculs parallèles et géré par une interface 'alinka'. L'autre est une salle informatique libre accès pour les étudiants, les ordinateurs ont été reliés pour offrir la possibilité de calculs parallèles. L'autre différence majeure repose sur les compilateurs, les deux clusters ne possédant pas le même ils n'optimisent pas de la même façon à la compilation. En résumé, il existe au laboratoire deux clusters, un dédié aux calculs parallèles : le cluster LMFN, et l'autre non dédié : le cluster EP.

### Les calculateurs extérieurs

On trouve ces calculateurs dans différents endroits, centres publics ou entreprises. Par exemple, sur le site <http://www.irisa.fr/orap/points-centres.html>, il est recensé les calculateurs existants. Nous en citerons, ici, quelques-uns :

- des *centres nationaux*, comme le CINES (Centre Informatique National de l'Enseignement Supérieur (Montpellier)) qui utilise un IBM SP2 (207 proc. P2SC et 112 proc. Power3) et un Origin2000 (256 proc. R12000), ou l'IDRIS (Institut du Développement et des Ressources en Informatique Scientifique (Orsay)) qui utilise un NEC SX-5, ou un SGI-Cray T3E (256 proc.), ou Fujitsu VPP300 (8 proc.).
- des *centres non nationaux*, comme le CRIHAN (Centre de Ressources Informatiques de Haute Normandie, Saint Etienne du Rouvray) qui utilise un IBM cluster 1600 (deux nœuds p690 Turbo, switch Colony), et utilisait des Origin2000.
- des *instituts publiques* tels que, le CEA de Grenoble : Compaq SC232 (232 procs EV67 à 667 MHz), VPP5000/15 ou de Bruyères-le-Châtel : SGI-Cray T3E (176 proc.), T90 (24

proc.), Météo France de Toulouse : Fujitsu VPP700E (26 proc.), ou l'ONERA de Châtillon : NEC SX-5 (16 proc.), SGI Origin2000 (12 proc.).

ou encore

- des *entreprises* comme Renault (Origin2000 (32 proc.) ; NEC SX-5 (10 proc.) ; Cray SV-1 (32 proc.)) ou la SNECMA de Villaroche (Origin2000 (32 proc.)).

Nous avons pour notre étude utilisé les ressources du CRIHAN lorsqu'ils possédaient des Origin2000 appelées illiac8.

# Annexe 3 :

## Simulation d'une source rectiligne

Ce cas test est similaire à ceux étudié par Y. Fraigneau (1996) et T. Rajaona (2000). Une zone urbaine est représentée par une source rectiligne émettant des polluants dans l'atmosphère. Le flux de chaque espèce est de forme gaussienne et émis à partir du sol.

### Présentation générale

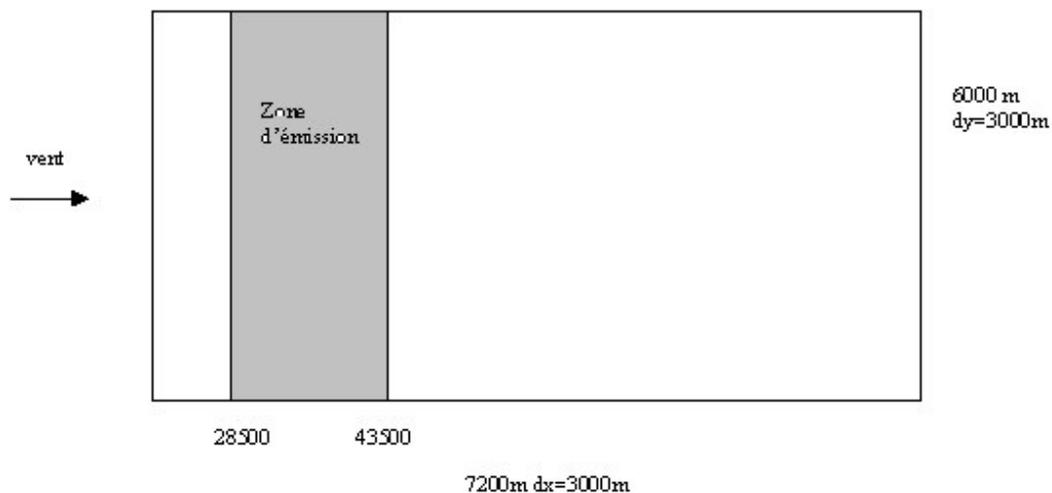
L'équation régissant le problème est la suivante :

$$\begin{cases} \frac{\partial c_j}{\partial t} + \vec{V} \cdot \nabla c_j - \text{div}(\vec{v} \cdot \nabla c_j) = \dot{W}_j \\ \frac{\partial c_j}{\partial z}(x, y, 0, t) = \begin{cases} f_0 \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{x - \frac{x_1 + x_2}{2}}{\frac{x_2 - x_1}{2}}\right)^2 \frac{2\sigma}{\sqrt{\pi}} & \text{si } x \in [x_1, x_2] \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \end{cases}$$

où  $\vec{V} = \begin{pmatrix} u(x, y, t) \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$  et  $\vec{v} = \begin{pmatrix} v_x(z, t) \\ 0 \\ v_z(z, t) \end{pmatrix}$  sont calculés avec le modèle 1D de couche limite

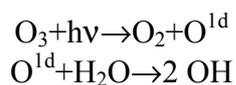
atmosphérique développé par Y. Fraigneau et basé sur les équations de Stull (1975 [91], 1988 [92]). La vitesse moyenne du vent et les coefficients de diffusion sont calculés grâce à la théorie des similitudes. Cette dernière nécessite de connaître l'évolution de l'épaisseur de la couche limite atmosphérique et des flux de chaleur au sol qui sont eux déterminés par le couplage des méthodes de Deardorff (1978) [70] et du modèle intégral. La vitesse moyenne de référence du vent est de  $1\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  à 10m de hauteur.

L'élargissement de la source est tel que  $\sigma=3.3$ ,  $x_1=28500\text{m}$  et  $x_2=43500\text{m}$ . La simulation commence à 6H et finit à 18H de façon à englober les phénomènes de photochimie au lever et au coucher du soleil. La concentration en  $\text{HO}_2$  est fixée à  $3.5^{E17}$  moléc./ $\text{cm}^3$  et l'angle zénithal varie au cours du temps, sachant que l'on se situe à  $49^\circ$  de latitude,  $0^\circ$  de longitude et que l'on est le 200<sup>ème</sup> jour de l'année soit le 19 juillet.



## La chimie

Le modèle chimique utilisé est similaire à celui de Odman et Russel (1991), la seule différence se situe au niveau de la réaction de photolyse de O<sub>3</sub> et des réactions avec O(1d) :



Le mécanisme utilisé est exposé dans le Tableau 52, il comporte 9 espèces et 9 réactions.

espèces	No de réaction	réactions				
NO	1	HC	+	OH	→	4 RO <sub>2</sub> + 2 HCHO
NO <sub>2</sub>	2	HCHO	+	hν	→	2 HO <sub>2</sub> + CO
O <sub>3</sub>	3	RO <sub>2</sub>	+	NO	→	NO <sub>2</sub> + HCHO + HO <sub>2</sub>
HC	4	NO	+	HO <sub>2</sub>	→	NO <sub>2</sub> + OH
OH	5	NO <sub>2</sub>	+	hν	→	NO + O <sub>3</sub>
HCHO	6	NO	+	O <sub>3</sub>	→	NO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>
RO <sub>2</sub>	7	O <sub>3</sub>	+	hν	→	2 OH
HO <sub>2</sub>	8	NO <sub>2</sub>	+	OH	→	HNO <sub>3</sub>
CO	9	CO	+	OH	→	CO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>

Tableau 52 : Mécanisme chimique utilisé basé sur celui de Odman et Russel

La résolution de la chimie se fait par le solveur QSSA, et les constantes de réactions sont calculées grâce aux données suivantes :

<i>Réactions photolytiques</i>			
<i>Angle zénithal</i>	<b>Constantes de réactions</b>		
	<b>Réaction 2</b>	<b>Réaction 5</b>	<b>Réaction 7</b>
0	2.87903 <sup>E-5</sup>	8.99046 <sup>E-3</sup>	3.45590 <sup>E-5</sup>
10	2.83641 <sup>E-5</sup>	8.91676 <sup>E-3</sup>	3.33081 <sup>E-5</sup>
20	2.68776 <sup>E-5</sup>	8.69979 <sup>E-3</sup>	2.98701 <sup>E-5</sup>
30	2.43447 <sup>E-5</sup>	8.31101 <sup>E-3</sup>	2.42932 <sup>E-5</sup>
40	2.07503 <sup>E-5</sup>	7.70294 <sup>E-3</sup>	1.76071 <sup>E-5</sup>
50	1.61607 <sup>E-5</sup>	6.80102 <sup>E-3</sup>	1.04620 <sup>E-5</sup>
60	1.07964 <sup>E-5</sup>	5.54970 <sup>E-3</sup>	5.08496 <sup>E-6</sup>
70	5.35741 <sup>E-6</sup>	3.60458 <sup>E-3</sup>	1.62883 <sup>E-6</sup>
78	1.93595 <sup>E-6</sup>	1.77537 <sup>E-3</sup>	3.89753 <sup>E-7</sup>
86	3.17376 <sup>E-8</sup>	3.81973 <sup>E-4</sup>	3.72965 <sup>E-8</sup>

Tableau 53 : Réactions photolytiques

<i>Réaction d'ordre 2</i>				
<b>Réaction</b>	<b>preex</b>	<b>const</b>	<b>exp</b>	<b>Ea</b>
1	6 <sup>E-12</sup>	1	0.0	0.0
3	8 <sup>E-12</sup>	1	0.0	0.0
4	3.7 <sup>E-12</sup>	1	0.0	-0.24 <sup>E+3</sup>
6	1.8 <sup>E-12</sup>	1	0.0	1.37 <sup>E+3</sup>
9	1.5 <sup>E-13</sup>	1	0.0	0.0

Tableau 54 : Réactions d'ordre 2

<b>Preex inf</b>	<b>Const inf</b>	<b>Exp inf</b>	<b>Ea inf</b>
6 <sup>E-11</sup>	300	0.0	0.0
<b>Preex0</b>	<b>Const0</b>	<b>Exp0</b>	<b>Ea0</b>
2.6 <sup>E-30</sup>	300	-2.9	0.0
<b>FC</b>			
0.43			

Tableau 55 : Réactions fall-off

Les concentrations ambiantes et les flux d'émission des espèces sont rapportés dans le Tableau 56. Les espèces n'y apparaissant pas n'ont pas d'émission et une concentration initiale nulle.

Espèces	Emission (molec.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	concentrations initiales (molec.cm <sup>-3</sup> )
NO	8.24*10 <sup>12</sup>	4.27*10 <sup>9</sup>
NO2		1.837*10 <sup>10</sup>
HCHO	2.39*10 <sup>11</sup>	1.947*10 <sup>10</sup>
HC	1.513*10 <sup>12</sup>	0.19*10 <sup>10</sup>
O3		4.834*10 <sup>11</sup>
CO	2.01*10 <sup>14</sup>	3.86*10 <sup>12</sup>
HO2		1.79*10 <sup>7</sup>
HC		0.19*10 <sup>10</sup>
<RO2>		3.337*10 <sup>7</sup>
H2O		3.5*10 <sup>17</sup>

Tableau 56 : Valeurs initiales et flux maximaux des espèces

## La météorologie

En ce qui concerne les données météorologiques, elles sont calculées par un modèle 1D de couche limite atmosphérique basé sur les équations de Stull (1975 [91], 1988 [92]). Les données de simulation figurent dans le Tableau 57.

<b>Caractéristiques du terrain</b>	
Capacité calorifique volumique du sol	1.67 <sup>E6</sup> J.K <sup>-1</sup> .m <sup>-3</sup>
Diffusivité thermique du sol	5 <sup>E-7</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
Longueur de rugosité	0.3 m
Albédo	0.2
Température du sous sol	10°C
<b>Grandeurs constantes au cours du temps</b>	
Divergence latérale associée à la subsidence	1 <sup>E-5</sup> s <sup>-1</sup>
Gradient thermique de l'atmosphère libre	5 <sup>E-3</sup> K.m <sup>-1</sup>
Vitesse moyenne du vent à 10 m de hauteur	1 m.s <sup>-1</sup>
<b>Grandeurs définissant l'état initial de la CLA</b>	
Température de la surface du sol	4°C
Température de l'air à z=2m	10°C
Saut de température	6°C
Epaisseur de la couche limite stable	300 m
Hauteur de la couche d'inversion synoptique	800 m

Tableau 57 : Données météorologiques

Les conditions météorologiques sont supposées anticycloniques (pas de nuages). Dans un premier temps, l'air et la surface du sol sont supposés secs de tel sorte que le flux de chaleur latente puisse être considéré comme nul.

# Annexe 4 :

## Ville simplifiée

Cette simulation s'appuie sur celle décrite dans les thèses de Bey et de Millard Moreto (1997 [2] et 2001 [8] respectivement). Elle synthétise un cas réel qui a conduit à un épisode de pollution photochimique sur l'île de France (latitude : 48.57 et longitude 2.49), le 11 juin 1995. Nous utilisons pour cette simulation le mécanisme chimique MoCA2.10a [13], détaillée en annexe 1, et comportant 62 espèces et 121 réactions.

### Le domaine de simulation

Le domaine se décompose en trois parties emboîtées les unes dans les autres, afin de représenter au mieux une ville et sa périphérie. Les émissions dans le domaine extérieur sont rurales, celles de la zone intermédiaire sont périurbaines, et celles de la zone centrale sont de type urbaines (cf. Figure 102). Toutes fois, de manière à simplifier le cas d'étude, les différentes zones sont rectangulaires.

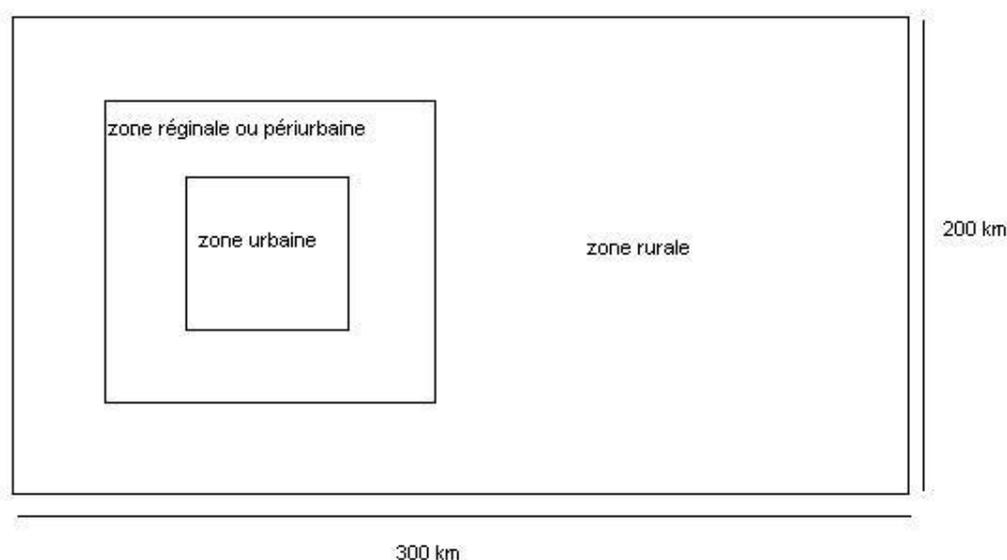


Figure 102 : Domaine de simulation. Emplacement des différentes zones d'émissions

Le domaine s'étend suffisamment loin en aval de l'agglomération pour permettre les changements de régimes chimiques. La zone rurale englobe les deux zones de l'agglomération (urbaine et périurbaine) pour permettre la mise à l'équilibre des masses d'air avant leur passage sur les zones représentant la ville à proprement parler. Le secteur étudié est de 200\*300 km pour 40\*48 mailles. En ce qui concerne la verticale, vingt niveaux sont pris en compte (25m, 75m, 125m, 175m, 225m, 275m, 325m, 375m, 425m, 482m, 548m, 624m, 712m, 812m, 928m, 1061m, 1214m, 1390m, 1592m et 1825m).

## La météorologie

Les profils verticaux des paramètres météorologiques sont simplifiés, mais gardent un caractère réaliste par le fait qu'ils varient au cours de la journée. Ces profils permettent de représenter l'évolution de la couche limite atmosphérique durant le cycle journalier, qui dans notre cas se développe de façon à atteindre 1050m à midi.

### Le vent

Le profil de vent évolue temporellement et verticalement, mais afin de garder une situation simplifiée le vent est uniforme en intensité et en direction suivant l'horizontale. Il est dirigé de la gauche vers la droite du domaine. La Figure 103 montre sa force suivant les heures de la journée, les trois profils sont ceux de 6h, 12h et 18h. Ce scénario correspond au cas le « venteux » de la thèse de Millard Moreto, ce qui permet un déplacement rapide du panache de la zone urbaine à la zone rurale. On constate que le vent en altitude est plus fort à midi, et que le vent à 6 heures du matin est faible au sol et augmente en haut de la couche limite (environ  $6\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  à 1050m).

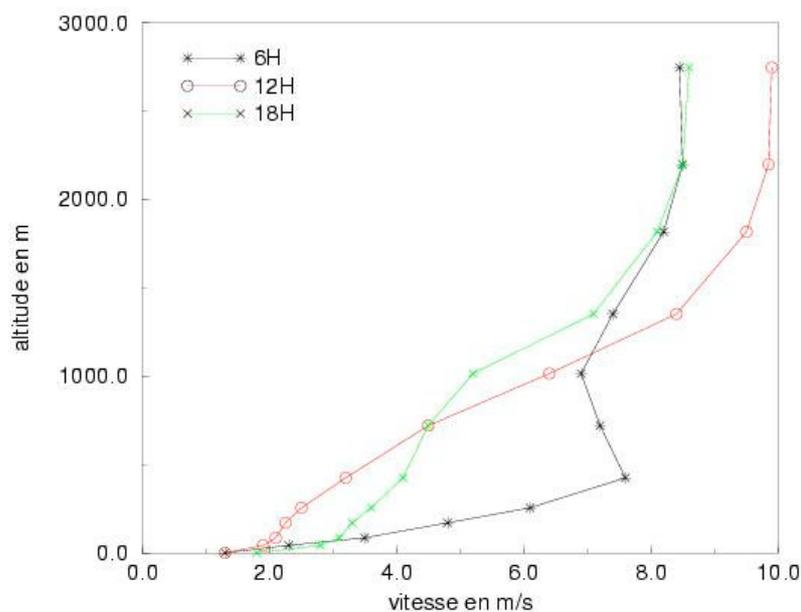


Figure 103 : Vitesse du vent à 6h, 12h et 18h.

### La température et l'humidité

Les températures varient de  $20^{\circ}\text{C}$  aux alentours de 5 heures du matin, à  $30.3^{\circ}\text{C}$  dans l'après midi. La répartition de température est uniforme suivant l'horizontale (cf. Figure 104).

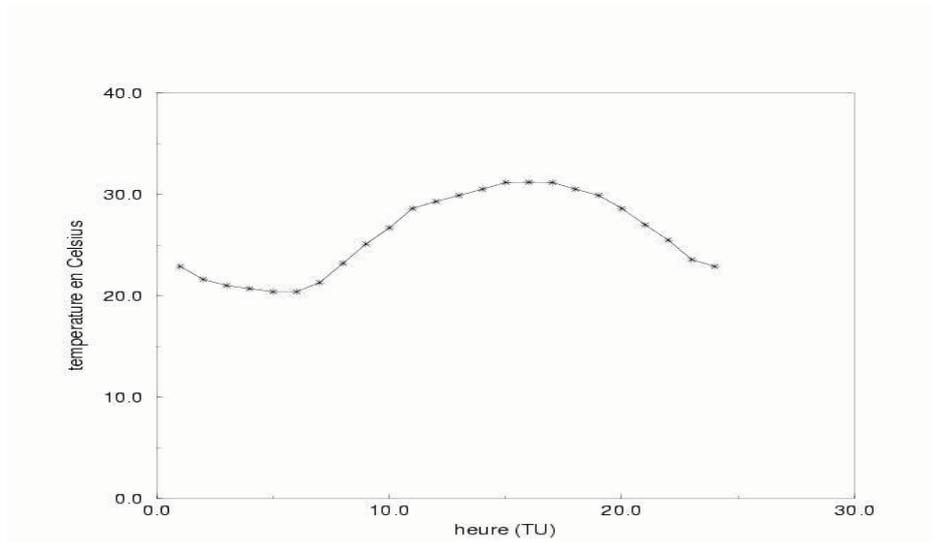


Figure 104 : Evolution de la température au cours de la journée

L'humidité relative et la concentration en eau n'étaient pas spécifiées dans les simulations de Millard Moreto, nous les avons donc calculées en fonction de la température, d'après une formule de Van Loon (1997).

$$rh = 0.6 + 0.0764 * \sin\left(\frac{\pi}{12} \text{heure}\right) + 0.114 * \cos\left(\frac{\pi}{12} \text{heure}\right)$$

$$[H_2O] = \frac{4.357521 \cdot 10^{19} * rh}{T} \times \exp\left(- (753.0 - 0.57 \cdot T) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{273.16}\right) \frac{18}{1.986}\right)$$

$[H_2O]$  en molécules.cm<sup>-3</sup>

### Les diffusivites verticales

Les profils de diffusivité sont représentatifs de la structure de la couche limite (Figure 105). En effet, on retrouve sur les profils de 12 heures et de 18 heures, les niveaux caractéristiques de la couche limite :

- de 0 à 120m, le mélange vertical est assez faible. On se situe dans la couche de surface.
- de 120 à 1050 m, le mélange est plus actif grâce à la turbulence convective de la couche de mélange
- à partir de 1050m, on se trouve dans l'atmosphère libre qui est thermiquement stable donc la turbulence y est faible.

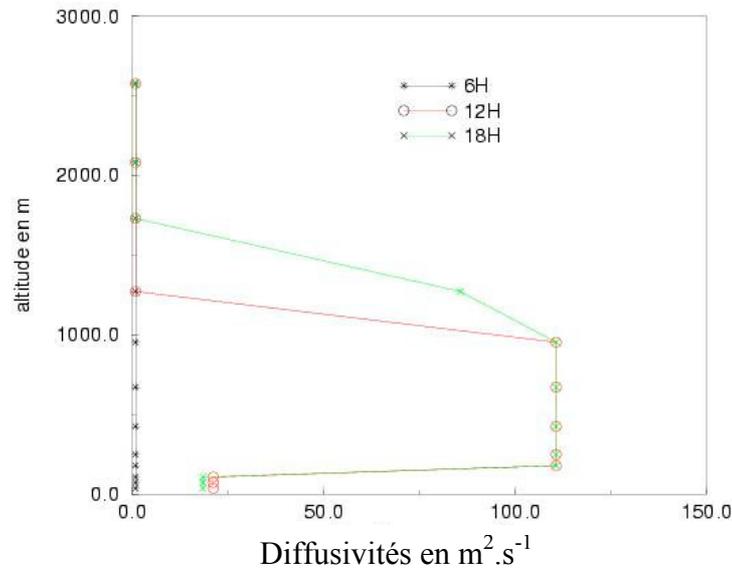


Figure 105 : Profils de diffusivité verticale

### L'angle zénithal

L'évolution de l'angle zénithal (Figure 106) n'est pas détaillée dans les thèses de Millard Moreto et Bey, nous savons seulement que l'angle varie de 0 à 90 degrés durant la journée. Pour avoir un angle plus réaliste nous avons repris une formule de calcul de l'angle zénithal qui dépend de la latitude et longitude (cf. Formule 1). La variable *jour* est le numéro du jour dans l'année en comptant à partir du premier janvier (exemple : le solstice d'été est le 21 juin donc le 173<sup>ème</sup> jour de l'année). L'heure solaire locale est rentrée en seconde, la latitude et longitude en radian.

Formule 1 : calcul de l'angle zénithal

$$angle = \cos(latitude) * \cos\left(0.409 * \cos\left(\frac{2\pi(jour - 173)}{365.25}\right)\right) * \cos\left(\frac{\pi * heure}{12 * 3600} - longitude\right)$$

$$angle = \sin(latitude) * \sin\left(0.409 * \cos\left(\frac{2\pi(jour - 173)}{365.25}\right)\right) - angle$$

$$angle = \max(0.0, angle)$$

$$angle = 90 - \frac{180}{\pi} \arcsin(angle)$$

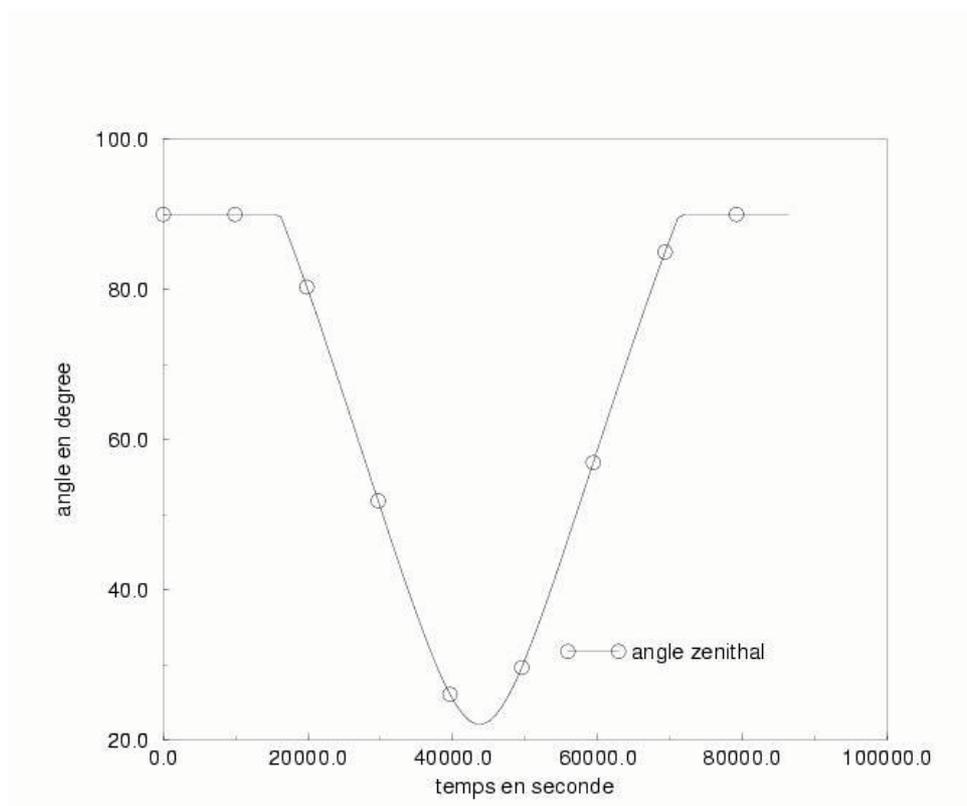


Figure 106 : Evolution de l'angle zénithal

Les constantes de photolyse sont ensuite extraites du tableau pour le 'scénario régional' fonction de l'angle zénithal, de la thèse de I. Bey (cf .Annexe 1).

## Les émissions

### les flux d'émissions

Les intensités moyennes des émissions sont prises de façon à représenter une ville typique des pays industrialisés. I. Bey (1997) [2] en s'appuyant sur les travaux de Sillman (1995) [82] et de Sillman et al. 1990 [83], fournit les données essentielles pour reconstruire le cadastre des émissions. La ville est caractérisée par trois types d'émission :

- les émissions urbaines, d'origine anthropique uniquement
- les émissions régionales, mélangeant les sources anthropiques et les sources biogéniques
- les émissions rurales du même type que celles régionales, mais à une moins grande proportion pour les sources anthropiques.

Le Tableau 58 récapitule les valeurs prises pour les flux d'émission pour chaque espèce en fonction du domaine. Seule les émissions de NMHC anthropiques sont ici en molécules.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> alors qu'elle les stipule en moléculesC.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>. La valeur que nous prenons est conseillée par Seinfeld (1986) pour une atmosphère polluée, c'est à dire entre 500 et 1200 ppb, soit 1.23<sup>E+13</sup> et 2.916<sup>E+13</sup> molécules.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>.

Espèces	Emissions urbaines	Emissions régionales	Emissions rurales
NOx anthropiques	$2,52 \cdot 10^{12}$	$0,21 \cdot 10^{12}$	$0,08 \cdot 10^{12}$
NMHC's anthropiques	$12,3 \cdot 10^{12}$	$0,69 \cdot 10^{12}$	$0,41 \cdot 10^{12}$
NOx biogéniques		$1,2 \cdot 10^{10}$	$4 \cdot 10^9$
NMHC's biogéniques		$5,13 \cdot 10^{10}$	$14 \cdot 10^{10}$
(isoprène)	$1,5 \cdot 10^{13}$	$8,35 \cdot 10^{11}$	$5 \cdot 10^{11}$
CO	$2,1 \cdot 10^{11}$	$2,1 \cdot 10^{11}$	$3,3 \cdot 10^{10}$
SO <sub>2</sub>	$6 \cdot 10^{11}$	$6 \cdot 10^{11}$	$6 \cdot 10^{11}$
CH <sub>4</sub>			

Tableau 58 : Flux d'émission en molécules.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>

Pour éviter les problèmes numériques, le passage entre deux zones est lissé avec une forme gaussienne.

## Spéciations anthropiques et biogéniques

### Spéciation anthropique

#### Les NO<sub>x</sub>

La spéciation anthropique des NO<sub>x</sub> est courante, 90% de NO et 10% de NO<sub>2</sub>.

#### Les COV

Bey et Millard Moreto utilisent la spéciation de Middleton et al (1990) comportant 9 alcanes (éthane, propane, n-butane, isopentane, n-pentane, n-hexane, n-heptane et n-octane), 5 alcènes (éthène, propène, 1-butène, 2-butène, 2-méthyl 2butène) et 3 composés aromatiques (benzène, toluène et le xylène). Notre version de MoCA ne possédant pas toutes ces espèces, nous nous sommes basé pour la spéciation, sur celle utilisée par Tov Rajaona (2000) pour simuler des villes synthétiques. Elle possède 3 aromatiques, 3 alcènes et 5 alcanes.

ALCANE		ALCENE		AROMATIQUE	
CH <sub>4</sub>	à part	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4%	BENZ	27.07%
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	6.27%	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	5.98%	AROM1	13.66%
ALK1	8.92%	ALKENE3	7.98%	AROM2	16.28%
ALK2	10.95%				
ALK3	14.85%				

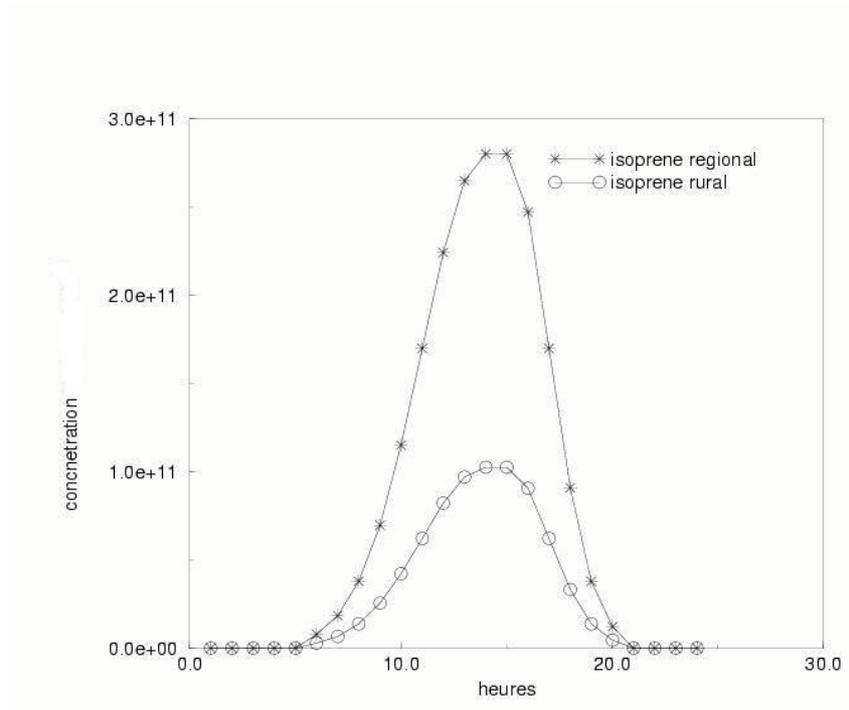
### Spéciation biogénique

#### Les NO<sub>x</sub>

Les NO<sub>x</sub> biogéniques sont, dans ce modèle, représentés par le monoxyde de carbone (cf. Figure 109).

#### Les COV

Les COV biogéniques sont représentés chez Bey par l'isoprène et deux monoterpènes : α-pinène et le β-pinène. Notre version de MoCA prend en compte uniquement l'isoprène.

Tableau 59 : Flux d'émission de l'isoprène en molécules.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>

## Les répartitions journalières

### Profil journalier des sources anthropiques

L'intensité des émissions anthropiques dépend de l'activité humaine et industrielle, c'est pourquoi les émissions suivent un profil horaire qui a été extrait des travaux de Hough de 1988 (cf. Figure 107). Il est à noter toutefois que Hough ne considérait, pour ce profil, que le trafic routier. Malgré cette simplification, ce profil est utilisé pour toutes les sources anthropiques. De façon à éviter les problèmes numériques, le profil est lissé, en prenant garde de conserver le flux total sur 24 heures.

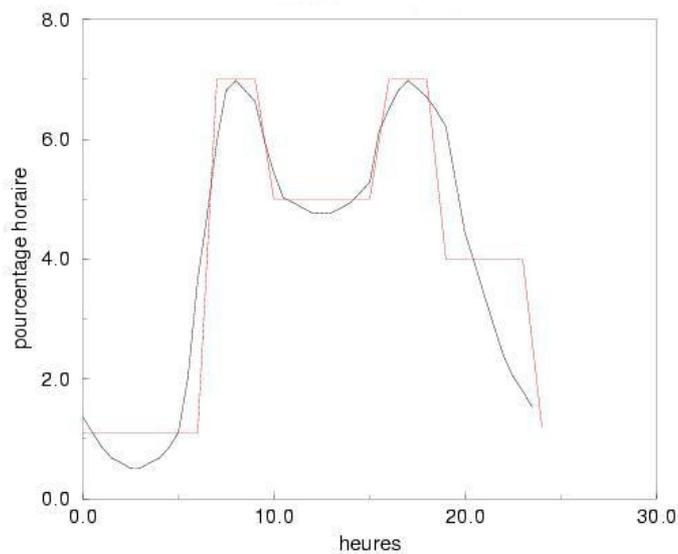


Figure 107 : Répartition journalière des émissions anthropiques

La représentativité de ces profils a été testée par F. Millard Moreto en les comparant aux flux d'émission de l'île de France utilisés dans la campagne ESQUIF. On constate sur ses comparaisons que les variations temporelles sont très bien conservées, seule l'intensité est plus forte dans le cas du scénario (environ 1.65 fois plus fort), cependant le rapport COV/NOx est lui plutôt bien conservé (scénario : COV/NOx =1.92 et ESQUIF : COV/NOx =2.02).

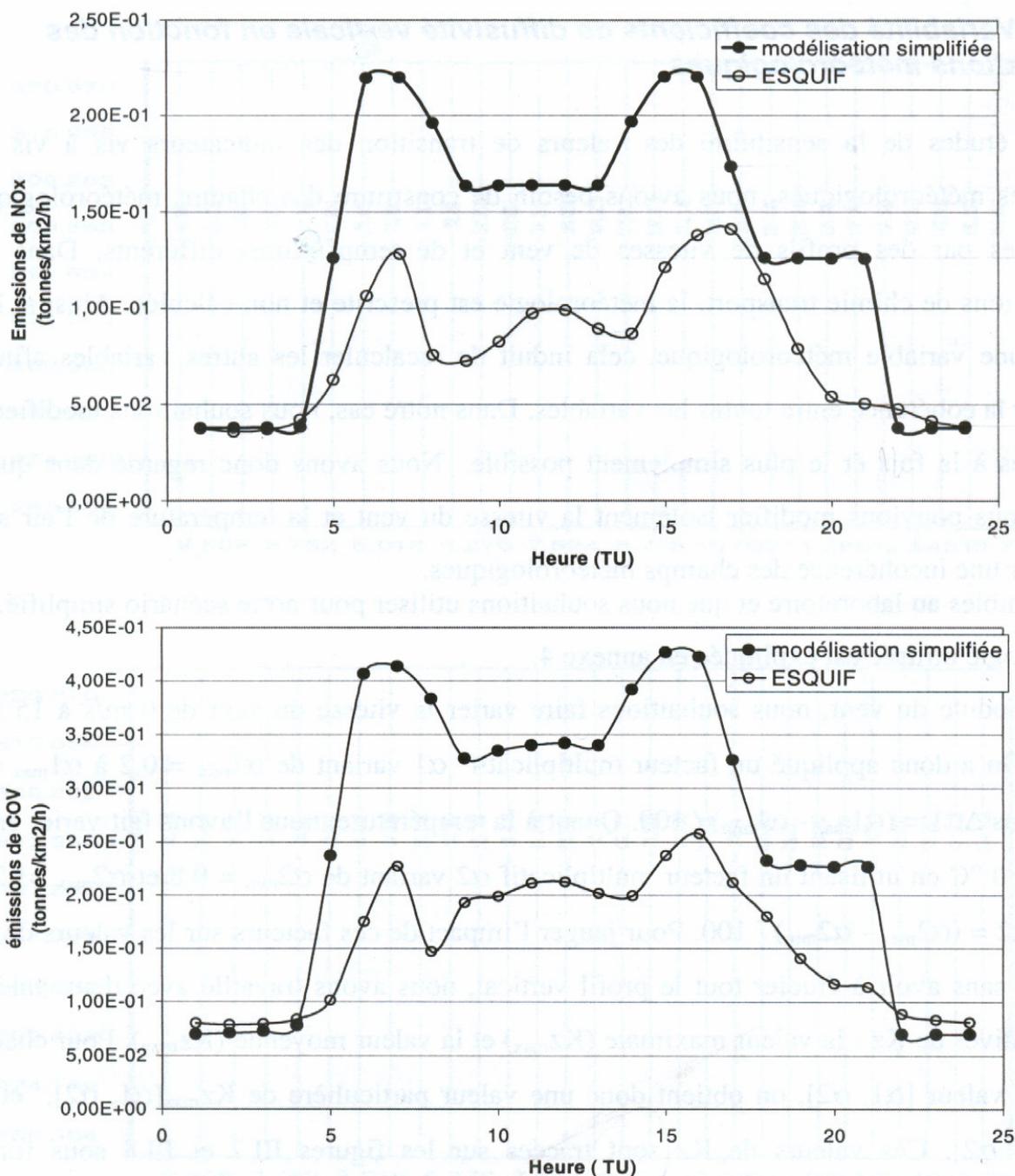


Figure 108 : Comparaison des profils journaliers des flux de NOx et des flux de COV du scénario avec ceux utilisés dans le cadre de la campagne ESQUIF pour l'île de France

### Profil journalier pour le NO biogénique

Le profil journalier des émissions biogéniques dépend du caractère du sol et des espèces végétales présentant. I. Bey en a tracé le profil en s'appuyant sur la formule de Simpson et al. de 1995, tenant compte du type de sol et de sa température. Il en ressort le profil suivant pour le monoxyde de carbone :

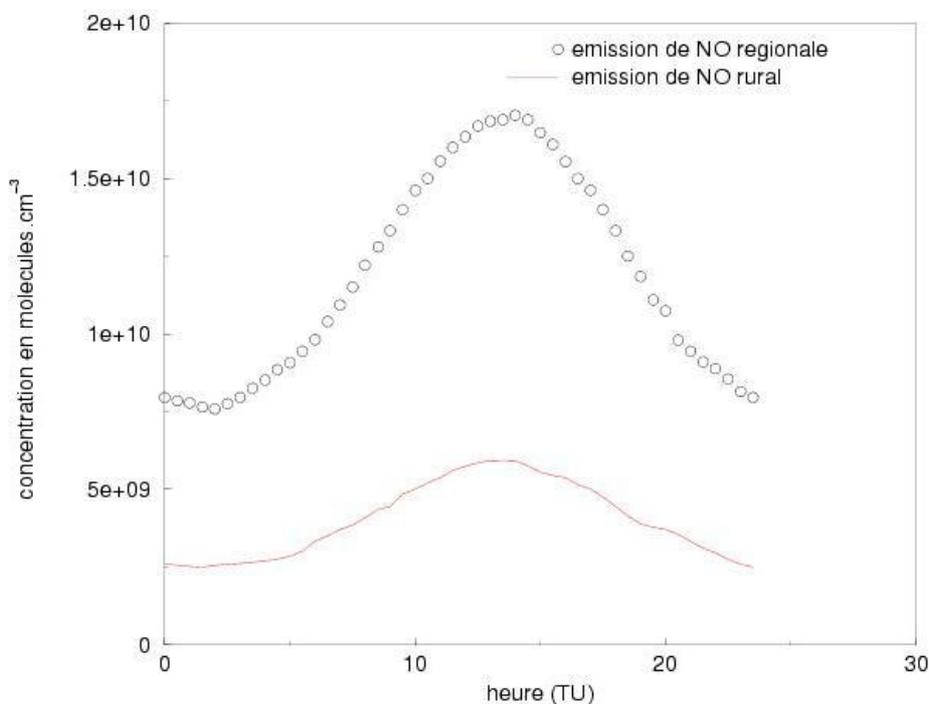


Figure 109 : Profils journaliers des émissions de NO biogéniques

### Les vitesses de dépositions sèches

Les vitesses de déposition sont maintenues constantes tout au long de la journée, et sont identiques en zone urbaine et rurale. Cependant, les vitesses de dépôt présentent un cycle jour / nuit quasi inexistant (Bey 97). Le Tableau 60 présente les vitesses utilisées dans le cas de la ville synthétique, elles sont issues de la thèse de Bey, et caractérisent une période estivale.

espèces	Vitesse de dépôt (cm.s <sup>-1</sup> )
O <sub>3</sub>	0.23
NO <sub>2</sub>	0.032
NO	0.01
PAN	0.033
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.33
HNO <sub>3</sub>	2.25

Tableau 60 : Vitesse de déposition sèche

## Les concentrations initiales et aux limites

Les conditions limites et initiales sont représentatives d'un milieu continental, elles ont été déterminées à partir des sorties d'un modèle continental (LOTOS) pour un épisode sur l'Europe.

Pour les mailles rurales, les conditions initiales et aux frontières sont identiques. Pour les autres mailles, les valeurs du Tableau 61 sont les valeurs initiales.

Espèces	Conditions initiales (ppb)	Conditions limites (ppb)
O <sub>3</sub>	50	50
NO	0.5	0.26
NO <sub>2</sub>	3.33	2
Hydrocarbures	101 ppbC	89 ppbC
CO	200	200
CH <sub>4</sub>	1600	1600
PAN	0.8	0.57
HNO <sub>3</sub>	0.008	0.007
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	1
Isoprène	-	0.1

Tableau 61 : Conditions limites et concentrations ambiantes

## Annexe 5 :

# Paramétrisation de Louis

Pour calculer les coefficients de diffusion, nous avons utilisé la paramétrisation de Louis (Louis 1979) basée sur le calcul du nombre de Richardson.

### Le nombre de Richardson

L'avantage de cette méthode de calcul est le fait qu'elle n'utilise que les caractéristiques principales de l'écoulement (vitesse du vent, pression, température ...) et non plus des caractéristiques secondaires, pas toujours disponibles (albédo, hauteur de couche limite, longueur de Monin Obukhov...). Le nombre de Richardson permet de connaître l'état de stabilité de l'atmosphère :

- s'il est positif la couche limite atmosphérique est stable,
- s'il est négatif elle est instable et
- s'il est nul elle est neutre.

$$Ri = \frac{g(z - z_0)(\theta - \theta_0)}{\theta(U_i^2)}$$

avec  $g = 9.81$

$$\theta = T \left( \frac{p}{p_0} \right)^{\kappa} = \text{température potentielle}$$

$U_i$  composante de la vitesse

$z$  altitude

$\kappa$  constante de von Karman

$z_0$  longueur de rugosité

$\theta_0$  température potentielle au sol

### Paramétrisation de Louis

- Si  $Ri < 0$ , alors

$$Fm = 1 - \frac{2bRi}{1 + 3bcC_{DNM} \sqrt{\frac{z + z_0}{z_0}} \sqrt{|Ri|}}$$

avec  $b = 5$ .

$c = 7.5$

$C_{DMN} = l_{mix} / z = \text{coefficient de traînée}$

- Si  $Ri > 0$ , alors

$$Fm = \frac{1}{1 + \frac{2bRi}{\sqrt{1+dRi}}}$$

avec  $b = 5$ .  
 $d = 5$ .

- Si  $Ri=0$ , alors

$$Fm = 1$$

## longueur de mélange

Louis donne comme paramétrisation de la longueur de mélange l'expression suivante :

$$l_{mix} = \frac{K(z + z_0)}{1 + K\left(\frac{z + z_0}{\lambda}\right)}$$

avec  $\lambda = 100m$  (conseillée par Louis 1979) la longueur de mélange asymptotique  
 $K = 0.41$  constante de von Karman

## Coefficients de diffusivité

Les coefficients de diffusivité s'expriment donc alors par :

$$k_z = l_{mix}^2 \cdot \left( \left( \frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \left( \frac{\partial v}{\partial z} \right)^2 + \left( \frac{\partial w}{\partial z} \right)^2 \right)^{1/2} \cdot Fm$$

## Annexe 6 :

## campagne de mesure sur Lille

LOCALISATION DES SITES DE MESURE  
PAR ÉCHANTILLONNAGE PASSIF

N° maille	Commune	Adresse
1	Halluin	30, chemin de Loisel
2	Halluin	27, chemin de Péruweltz
3	Halluin	rue du Triez Cailloux
4	Neuville en Ferrain	Square Montesquieu
5	Roncq	r. Maurice Thorez
6	Tourcoing	rue Claude Perrault
7	Tourcoing	rue de la Fère
8	Tourcoing	allée Dewisme
9	Tourcoing	rue de Rochdale
10	Tourcoing	allée St Exupéry
11	Tourcoing	square Charles Dherin
12	Tourcoing	53, rue du Mal Lyautey
13	Tourcoing	en face parc Clemenceau
14	Tourcoing	allée Edmond Rostand
15	Linselles	place de la République
16	Wattrelos	croisement re du Buisson/rue Belle Promenade
17	Wattrelos	rue du vieux bureau
18	Wattrelos	square Beethoven
19	Tourcoing	croisement rue Guisnes/ rue JB Lebas
20	Wattrelos	(G9 sur Tourcoing)
21	Tourcoing	rue Motte
22	Tourcoing	rue Monthyon
23	Tourcoing	16 rue de Boulogne
24	Mouvaux	rue du cap. Michel
25	Bondues	allée du prieuré
26	Bondues	rue René d'Espe
27	Wattrelos	6 av Coubertin
28	Wattrelos	impasse du chemin de fer
29	Roubaix	place du progrès
30	Roubaix	quai de Toulon
31	Roubaix	rue St Laurent
32	Roubaix	rue du Curé
33	Tourcoing	rue Vandermeersch
34	Roubaix	rue Boucher de Perthes
35	Tourcoing	rue du Blanc Seau
36	Mouvaux	rue du Mal Juin
37	Mouvaux	place de la Paix
38	Bondues	place de l'église
39	Wambrechies	rue du Fort (cimetière)
40	Leers	allée Stendhal
41	Lys lez Lannoy	cimetière
42	Roubaix	rue JB Notte
43	Roubaix	av Carpeaux
44	Roubaix	rue du Château

N° maille	Commune	Adresse
45	Roubaix	rue du Pr Vincent Auriol
46	Roubaix	Av des Hêtres
47	Croix	cimetière
48	Croix	Place Charcot
49	Wasquehal	square F. Mauriac
50	Croix	rue Ghesquière
51	Wasquehal	rue Marie Curie
52	Marcq	CTM route de Menin
53	Marcq	rue du Lazaro
54	Marquette	rue du Dr Fleming
55	Wambrechies	rue du chemin à l'eau
56	Toufflers	rue du château de Wasmes
57	Lannoy	rue St Jacques
58	Hem	rue J. Jaurès (vers rue des Ecoles)
59	V. Ascq	50 rue du recueil
60	Wasquehal	rue P. Loti
61	Marcq	rue du Gal Gouraud
62	Marcq	entrée rue de l'abbaye de Baune
63	La Madeleine	rue de la Paix
64	Marquette	rue de la Fontaine
65	La Madeleine	cimetière
66	Marquette	angle rue de Wormhout et rue de Cassel
67	St André	Square renaissance
68	Lambersart	rue H Berlioz
69	Verlinghem	place de la Mairie
70	Lambersart	rue de la Mouchotte
71	Lompret	Stade de Lompret
72	Perenchies	place des anciens combattants
73	Premesques	rue G. Péri (plan de Capinghem)
74	La Chapelle d'A.	rue des Glattignies
75	La Chapelle d'A.	rue O. de Serres
76	La Chapelle d'A.	rue A. Dumas
77	La Chapelle d'A.	rue Mille
78	Armentières	quai de Beauvais
79	Armentières	rue G. Dron
80	Armentières	place de la République
81	Armentières	rue JJ Rousseau
82	Armentières	rue du Nord
83	V. Ascq	rue Cocteau
84	V. Ascq	rue de la Cimaïse
85	V. Ascq	Av de Courtrai
86	V. Ascq	rue A. de Musset

N° maille	Commune	Adresse
87	V. Ascq	rue de la Chanterelle
88	V. Ascq	rue J. Prévert
89	V. Ascq	place de la Liberté
90	Mons	rue du Béarn
91	Mons	34 rue Vincent de Paul
92	Mons	Allée V. Van Gogh
93	Mons	Allée du Parc
94	Lille	Parvis ND Pellevoisin
95	Lille	rue Eugène Jacquet
96	La Madeleine	rue Faidherbe
97	Lille	parvis St Maurice
98	Lille	rue du Guet
99	Lille	rue Royale
100	Lambersart	angle rue J.Mermoz et Broutin
101	Lille	La Citadelle
102	Lambersart	rue A. Delecourt
103	Lambersart	Av Debuire du Buc
104	Lambersart	rue du 8 mai 1945
105	Lomme	Résidence des Lauriers
106	Lomme	place Léon Blum
107	Lomme	Av du Mont à Camp (vers cimetière)
108	Lomme	rue Montaigne
109	Capinghem	rue d'Ennetières
110	V. Ascq	Av de Brigode
111	V. Ascq	Av du Golf
112	V. Ascq	rue du chemin vert
113	V. Ascq	allée Sganarelle
114	V. Ascq	rue Claude Debussy
115	V. Ascq	rue J. Ladrière
116	V. Ascq	rue verte
117	Hellemmes	rue A. France
118	Hellemmes	rue Bobilot
119	Lille	square des mères
120	Hellemmes	rue F. Mathias
121	Lille	rue du Long Pot
122	Lille	rue des Frères Lumières
123	Lille	Hotel de Ville
124	Lille	Place Déliot
125	Lille	place Sébastopol
126	Lille	rue Gantois
127	Lille	rue Lavoisier
128	Lille	rue Van Hende (station)
129	Lille	rue des Bois Blancs
130	Lille	rue Violette
131	Lomme	rue Philippe de Girard
132	Loos	Parc Notre Dame
133	Lomme	rue de la Fraternité
134	Loos	Av du train de Loos
135	Sequedin	place Corneille
136	Sequedin	place de la Libération
137	Sequedin	rue du Hem
138	Sequedin	rue d'Hallennes
139	Englos	rue du Vinage

N° maille	Commune	Adresse
140	V. Ascq	rue Thiers
141	V. Ascq	Av Paul Langevin
142	Lezennes	rue Gambetta
143	Ronchin	rue des acacias
144	Lille	rue Michel Ange
145	Faches Thum	rue J. Jaurès (cimetière)
146	Lille	rue de l'Europe
147	Faches Thum	rue Anatole France
148	Lille	rue des oeillets (vers église)
149	Lille	rue de l'arbrisseau
150	Lille	hopital Swynghedauw
151	Loos	rue H. Ghesquière (derrière CHR)
152	Loos	rue Condorcet
153	Loos	Venelle de la Marière
154	Haubourdin	rue Anne Frank
155	Haubourdin	rue des Lostes
156	Haubourdin	rue Henri Barbusse
157	Haubourdin	Av de Beaupré
158	Haubourdin	rue de Lisbonne
159	Haubourdin	allée de la Becque
160	Hallennes lez H	rue de l'égalité
161	Lesquin	chemin d'annapes
162	Ronchin	17, rue Renoir
163	Faches Thum	rue de Reims
164	Wattignies	rue Blériot
165	Emmerin	rue V. Hugo
166	Santes	Rue M. Leplat
167	Santes	Ave de Niedernberg
168	Lille	station Faidherbe
169	Marcq	avenue de Champagne
A	Ennetières en Weppes	rue de l'hancardie
B	Houplines	petit chemin de l'épinette
C	Frelinghien	bas chemin
D	Quesnoy sur Deule	chemin mottelette
E	Quesnoy sur Deule	chemin du bas chemin

m = manquant  
 \*\* = pb analyse

## HIVER

N° maille	Camp1 du 02/12 au 16/12	Camp2 du 16/12 au 06/01	Camp3 du 06/01 au 20/01	Camp4 du 20/01 au 03/02	Camp7 du 03/03 au 17/03	Nbre de valeurs	Moyenne hivernale	coef de variation	Camp5 du 03/02 au 17/02	Camp6 du 17/02 au 03/03
1	m	m	m	m	39,9	1	*	*	5,2	16,1
2	44,8	36,1	m	36,1	38,7	4	39	11	4,5	21,0
3	33,1	36,9	**	29,8	43,5	4	36	16	14,3	11,5
4	27,8	29,6	19,1??	m	38,6	3	32	18	4,4	11,4
5	eau	28,9	30,4	33,0	46,0	4	35	23	3,1	8,1
6	37,6	35,8	m	34,1	**	3	36	5	10,9	11,2
7	41	36,8	41,3	40,3	44,3	5	41	7	10,0	31,0
8	45,4	49,3	32,4	37,8	54,9	5	44	20	25,0	20,0
9	**	35,5	40,3	33,6	44,8	4	39	13	**	28,0
10	36,8	40,2	22,7	38,6	42,6	5	36	22	33,5	16,3
11	42,8	36,7	55,1	35,6	à terre	4	43	21	6,8	m
12	48,6	43,5	m	m	48,2	3	47	6	13,2	17,7
13	35,5	33,2	22,7	43,4	40,5	5	35	23	13,5	12,7
14	40,1	28,2	23,2	30,3	43,6	5	33	26	11,5	26,2
15	11,2?	31	25,2	36,8	44,7	4	34	24	7,5	28,3
16	m	20?	15,6??	33,6	39,7	2	*	*	5,8	20,7
17	49	42,5	26,5	49,3	50,1	5	43	23	m	33,0
18	45,5	41,3	27,7	**	44,2	4	40	21	7,5	21,4
19	39,9	34,8	24,0	21,6?	m	3	33	25	21,8	m
20	48,6	43	24,0	m	**	3	39	33	8,1	24,9
21	46,4	45,5	37,0	50,8	51,7	5	46	13	10,1	24,0
22	50,8	38,3	32,4	45,5	48,9	5	43	18	7,9	17,4
23	50,8	37,6	32,6	38,5	51,7	5	42	20	6,5	44,0
24	33,7	**	27,3	32,0	39,0	4	33	15	6,0	16,2
25	34,3	30	22,2	32,7	m	4	30	18	3,2	16,5
26	27,5	33	21,8	30,3	33,6	5	29	16	m	13,6
27	46,7	43,8	37,5	46,9	49,6	5	45	10	6,0	22,0
28	41,1	31,6	31,3	m	m	3	35	16	m	28,6
29	49,8	39,4	25,4	m	///	3	38	32	m	m
30	m	31,6	28,4	45,7	38,6	4	36	21	13,8	13,3
31	42	39,3	28,1	35,5	46,6	5	38	18	8,7	23,7
32	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///
33	46,6	m	28,8	48,2	m	3	41	26	6,3	20,3
34	52,7	31,3	26,4	42,6	49,2	5	40	28	13,0	23,9
35	68,6	46,7	31,6	39,4	50,9	5	47	29	10,0	20,5
36	39,2	m	39,0	34,6	33,9	4	37	8	**	25,8
37	38,4	retourné	28,6	34,2	42,7	4	36	17	11,0	15,4
38	32,2	32,9	28,5	38,0	**	4	33	12	4,2	7,8
39	40,6	37,3	30,5	28,7	40,1	5	35	16	**	16,0
40	20?	38,8	23,1	30,8	38,4	4	33	23	5,7	**
41	33,3	m	30,0	**	36,7	3	33	10	15,1	**
42	m	27,4	28,3	m	42,7	3	33	26	m	24,9
43	52,1	36,9	27,9	37,4	45,1	5	40	23	19,8	33,2
44	47,2	43,3	25,7	47,7	61,3	5	45	28	46,5	25,5
45	48,7	36,1	26,0	46,0	49,3	5	41	24	23,9	16,9
46	31,5	24,5	**	43,3	38,9	4	35	24	22,2	16,4
47	17?	23	30,3	33,2	**	3	29	18	15,2	16,9
48	42,5	m	33,7	23,8	41,9	4	35	25	11,7	41,2
49	31	m	27,3	34,2	47,0	4	35	25	13,7	**
50	49,1	42,2	m	43,9	54,0	4	47	11	**	24,5
51	45,4	**	**	39,8	**	2	*	*	22,0	55,7
52	46,4	37,9	29,8	47,2	46,8	5	42	18	7,5	20,7
53	26,9	32,2	38,4	36,4	36,2	5	34	13	4,8	22,3
54	44,2	40,6	30,2	68,3	49,5	5	47	30	9,7	12,4
55	***	26,7	27,2	38,4	32,6	4	31	18	13,2	11,7
56	27,8	22,8	20,0	28,8	33,6	5	27	20	18,2	20,0
57	35,5	27,2	20,7	24,9	41,0	5	30	28	8,9	14,3
58	39,7	22,2	32,2	32,2	m	4	32	23	33,2	13,6
59	m	38,1	45,7	m	47,1	3	44	11	m	16,2
60	10,0??	40,7	28,1	34,0	47,6	4	38	22	29,2	18,1

## HIVER

N° maille	Camp1 du 02/12 au 16/12	Camp2 du 16/12 au 06/01	Camp3 du 06/01 au 20/01	Camp4 du 20/01 au 03/02	Camp7 du 03/03 au 17/03	Nbre de valeurs	Moyenne hivernale	coef de variation	Camp5 du 03/02 au 17/02	Camp6 du 17/02 au 03/03
61	39,8	38,6	31,0	42,6	41,2	5	39	12	13,9	12,8
62	49,1	m	m	32,9	37,9	3	40	21	5,8	16,1
63	36,4	37	35,3	36,2	35,8	5	36	2	m	m
64	41,3	34,7	34,1	32,1	49,3	5	38	18	11,0	27,8
65	37,5	32,7	31,6	26,3	35,3	5	33	13	8,7	**
66	m	m	m	36,1	42,3	2	*	*	12,0	12,9
67	37,8	25,4	18,4	36,8	34,1	5	31	27	18,0	21,5
68	26,8	25,4	23,1	35,0	36,9	5	29	21	6,0	8,3
69	**	20,6	21,3	28,9	33,9	4	26	24	6,6	8,0
70	37	32,7	21,1	36,6	32,2	5	32	20	**	9,3
71	47,9	45,3	37,4	33,4	43,7	5	42	14	7,5	pas tube
72	**	31,7	29,1	42,2	38,3	4	35	17	**	27,1
73	33,2	24,2	14,9	33,8	///	4	27	34	m	10,7
74	38,2	45,7	37,0	40,5	45,9	5	41	10	10,1	pas tube
75	m	**	26,8	27,2	30,2	3	28	7	5,8	pas tube
76	39	35,1	21,7	33,6	35,3	5	33	20	9,1	pas tube
77	31,1	24,3	18,1	27,0	29,1	5	26	19	6,6	pas tube
78	43,7	34,4	18,7	31,5	35,3	5	33	28	8,6	pas tube
79	33,8	23	20,7	29,1	36,5	5	29	24	13,4	pas tube
80	33,2	26,1	30,2	35,0	43,9	5	34	20	15,5	pas tube
81	36,1	30,5	25,5	30,0	37,4	5	32	15	7,1	pas tube
82	33,5	33,9	m	34,4	32,3	4	34	3	14,4	pas tube
83	38,2	24,4	27,2	35,6	40,5	5	33	21	20,0	19,0
84	46,2	38,8	35,7	59,0	43,3	5	45	20	16,5	30,0
85	40,3	29,9	20,9	m	31,8	4	31	26	11,5	19,4
86	54,8	39	36,7	53,3	**	4	46	21	61,0	26,2
87	m	33,2	30,1	53,4	43,0	4	40	26	10,1	22,2
88	m	33,1	m	m	45,9	2	*	*	17,6	m
89	47	38,2	37,7	32,0	37,4	5	38	14	27,0	15,5
90	**	46,2	40,8	38,7	52,0	4	44	13	16,2	m
91	49,4	36,2	28,3	27,4	47,1	5	38	27	11,5	m
92	38,4	35,8	30,3	m	56,6	4	40	28	41,5	35,8
93	31,3	34,7	44,0	36,5	43,0	5	38	14	28,4	17,3
94	43,9	37,1	27,9	37,7	55,3	5	40	25	8,3	16,4
95	12,2??	35,7	50,2	50,7	m	3	46	19	23,9	m
96	41	m	32,2	45,6	m	3	40	17	m	m
97	46,8	26,3	21,8	81,8?	46,0	4	35	37	10,1	12,0
98	36,5	33,7	34,5	34,4	**	4	35	3	13,4	12,9
99	34,6	**	31,0	52,3	50,2	4	42	26	34,9	16,0
100	44,6	m	m	43,5	37,9	3	42	9	14,0	8,3
101	36,4	35,4	8,4??	38,8	49,7	4	40	16	34,8	20,2
102	40,7	m	53,4??	35,9	47,5	3	41	14	eau	m
103	36,5	33,6	27,1	39,6	m	4	34	16	m	8,6
104	37,2	31,4	30,3	35,4	42,5	5	35	14	21,5	pas tube
105	33,7	17,8??	32,8	32,5	39,2	4	35	9	12,2	pas tube
106	34,6	32,2	24,5	34,6	43,2	5	34	20	21,0	pas tube
107	33,7	30,8	29,1	38,6	m	4	33	13	14,7	pas tube
108	37,1	25,2	24,5	40,1	37,6	5	33	23	eau	pas tube
109	40,1	36,7	32,4	**	38,2	4	37	9	6,7	pas tube
110	28,7	16??	23,7	28,1	29,9	4	28	10	20,3	13,5
111	37,7	28,8	28,6	42,8	m	4	34	20	13,6	17,9
112	41,2	28,6	22,4	39,0	39,1	5	34	24	24,9	12,2
113	83,8??	26,3	m	37,9	37,5	3	34	19	13,6	10,4
114	47,6	32,8	28,9	m	47,2	4	39	25	25,1	24,3
115	m	32,6	29,8	29,9	40,1	4	33	15	11,9	27,8
116	41,7	46	28,5	43,5	47,8	5	42	18	14,1	37,3
117	43,5	30,5	38,2	5??	48,6	4	40	19	18,8	17,3
118	51,2	62,3	48,7	50,2	**	4	53	12	26,2	24,7
119	41,5	32,7	m	49,1	52,5	4	44	20	8,6	31,3
120	46,3	m	28,9	**	///	2	*	*	16,5	m

## HIVER

N° maille	Camp1 du 02/12 au 16/12	Camp2 du 16/12 au 06/01	Camp3 du 06/01 au 20/01	Camp4 du 20/01 au 03/02	Camp7 du 03/03 au 17/03	Nbre de valeurs	Moyenne hivernale	coef de variation	Camp5 du 03/02 au 17/02	Camp6 du 17/02 au 03/03
121	44	38,7	27,9	43,4	48,7	5	41	19	28,4	18,1
122	46,8	m	42,4	m	47,8	3	46	6	m	m
123	47,7	38,7	55,3	39,6	50,7	5	46	15	11,7	m
124	44,6	40,2	47,7	53,6	51,0	5	47	11	11,9	16,9
125	49,2	31,5	43,8	49,8	55,8	5	46	20	22,2	29,9
126	34	37,8	51,7	43,3	50,0	5	43	18	8,5	13,9
127	33,8	34,2	37,8	41,3	46,5	5	39	14	8,9	15,2
128	42,8	**	25,8	39,3	51,9	4	40	27	16,0	32,5
129	**	28,9	24,6	37,9	50,4	4	35	32	10,7	13,0
130	43,6	29,7	31,3	m	42,8	4	37	20	23,6	18,9
131	31	32,2	37,5	40,8	44,6	5	37	15	27,1	**
132	34,8	22,9	33,5	32,0	46,4	5	34	25	22,7	11,1
133	33,7	m	30,8	m	m	2	*	*	3,0	18,9
134	41	40,4	39,8	40,2	49,3	5	42	10	36,0	m
135	40	25	34,6	33,7	40,0	5	35	18	10,5	19,7
136	28	26,6	35,7	37,0	**	4	32	17	12,1	5,1
137	49,9	65,9	51,5	41,9	61,7	5	54	18	15,2	m
138	35,5	26,6	34,0	m	**	3	32	15	9,7	21,8
139	30,3	24,5	24,1	32,0	36,6	5	30	18	8,9	8,7
140	31,2	17,9??	19,7??	62,7??	36,2	2	*	*	21,5	11,8
141	42,6	37,1	48,5	19,8?	53,1	4	45	15	12,1	**
142	m	23,5	16,1??	31,2	44,4	3	33	32	20,6	11,9
143	25,2	23,7	24,0	39,2	37,7	5	30	26	26,2	m
144	39	38,4	34,9	35,0	m	4	37	6	9,5	19,4
145	40,6	retourné	29,8	38,5	45,4	4	39	17	12,3	15,3
146	m	29,7	36,4	43,0	45,4	4	39	18	27,1	34,4
147	39,3	29,5	28,9	35,1	39,7	5	35	15	23,0	22,2
148	33,2	28,5	24,2	39,7	43,2	5	34	23	31,0	30,5
149	m	22,5	32,8	m	32,4	3	29	20	**	21,5
150	38,5	32,7	35,8	37,8	46,2	5	38	13	26,0	15,4
151	33	28,3	30,9	34,5	40,1	5	33	13	12,4	25,8
152	29,4	m	27,9	28,4	38,0	4	31	15	11,1	11,6
153	26,4	15,7??	25,0	27,8	40,2	4	30	23	20,8	10,9
154	37,8	25,5	34,4	31,2	44,8	5	35	21	14,8	15,3
155	29,3	25,6	37,0	32,7	42,9	5	34	20	7,5	25,7
156	**	23	29,3	37,0	42,6	4	33	26	10,6	11,0
157	29,4	22,3	39,0	39,7	cassé	4	33	26	27,5	18,6
158	43,1	32,6	24,3	43,3	52,2	5	39	28	9,1	20,8
159	35,4	23,4	28,3	40,5	43,1	5	34	24	12,2	21,4
160	36,6	25,7	25,8	37,2	49,3	5	35	28	**	21,7
161	35,9	26,1	13,8??	40,1	m	3	34	21	**	20,9
162	31,2	**	19,8	28,5	40,7	4	30	29	31,3	11,4
163	34,6	31,7	20,9	38,7	41,9	5	34	24	10,3	20,1
164	**	20,3	31,2	28,8	///	3	27	21	5,5	10,5
165	25,1	16,3	25,5	28,0	34,7	5	26	26	8,3	8,4
166	**	28,8	24,9	28,4	33,7	4	29	13	5,8	13,3
167	29,2	21,4	23,4	25,6	39,2	5	28	25	6,4	7,6
168	**	28,1	30,0	38,9	56,4	4	38	34	35,1	14,5
169	///	27,4	31,6	17,6	38,8	4	29	31	10,2	9,7
A	28,6	21,9	21,8	22,3	33,1	5	26	20	10,9	pas tube
B	33,1	21,3	22,7	25,9	34,7	5	28	22	3,7	9,3
C	25,3	20,4	20,3	24,4	31,3	5	24	19	14,4	m
D	m	17,6	17,3	25,7	27,9	4	22	25	3,2	34,8
E	27,2	25,8	11,5	30,6	26,6	5	24	30	5,8	12,9
Moyenne	39,1	32,7	30,3	37,0	42,8		36,2	19	15,0	19,1
max	68,6	65,9	55,3	68,3	61,7		54,2	37	61,0	55,7
min	25,1	16,3	11,5	17,6	26,6		22,1	2	3,0	5,1
nbre de tubes	141	145	151	147	144	total : 173 tubes			151	133
nbre manquants	32	28	22	26	29	moyenne des pertes: 27			22	40



## Annexe 7 : Les villes et laboratoires participants au projet CITY DELTA

Des comparaisons sont conduites pour un certain nombre de villes européennes avec des différences distinctes en conditions climatiques (par exemple, l'Europe nordique et méridionale), la proximité de la mer, des différences dans des situations météorologiques, et des densités d'émission. Les considérations pratiques, comme la disponibilité des modèles appropriés, les inventaires d'émission pour les polluants gazeux et particulaires, l'information météorologique suffisante, et les données de surveillance ont permis de retenir huit villes (cf. Figure 110) : Berlin, Copenhague, Katowice, London, Marseille, Milan, Paris et Prague.

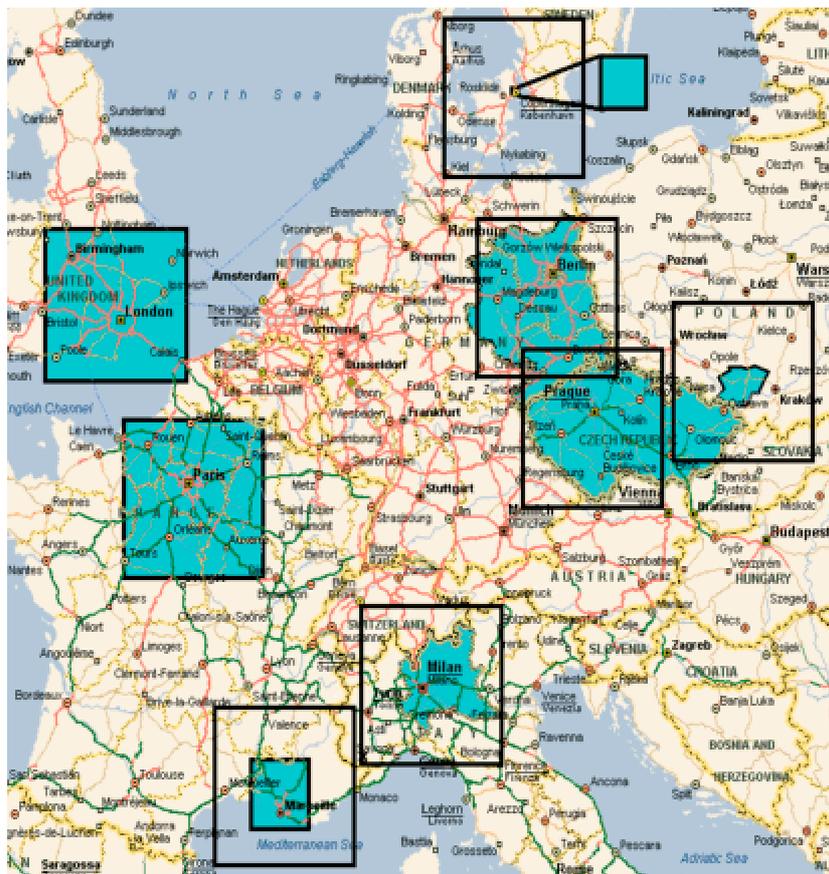


Figure 110 : Villes participantes

Pour cet exercice nous avons choisi de calculer la pollution sur Paris, car le domaine d'étude se prête bien aux capacités de TRANSCHEM (peu de relief permettant ainsi de considérer le domaine comme sans relief, et domaine entièrement dans les terres).

Différents laboratoires ont accepté de participer à cet exercice, et chacun y éprouve son programme. On retrouve des modèles connus comme EMEP (modèle de type continental), CHIMERE (modèle français de type continental et régional), ou encore LOTOS (modèle néerlandais de type continental). Pour cet exercice, chaque groupe participant avait la possibilité de fournir les résultats pour les gaz (l’ozone et le dioxyde d’azote) et pour les particules (PM12.5 et PM10). N’ayant pas de module pour calculer les particules, nous ne participons que pour l’ozone et le dioxyde d’azote.

Le Tableau 62 regroupe les modèles participants à l’origine du projet et les prévisions de chacun quant aux villes et résultats fournis. On remarque que TRANSCHIM devait simuler à la fois Paris et Marseille, et finalement seul Paris a été fait.

Programmes participants Villes simulées	Moussiopoulos	Builtyes	Brocheton	Firovano	Vaurard	Ferrelra	Berkowicz	Mensink	De Leeuw	Graff	Bedogni	Hass	Memmesheimer	Gabusi	Andronopoulou	Schaeffer	Hellmuth	Philippe	Moussiopoulos
	OFTS	LOTOS	MOCAGE	STEM	CHIMERE	CMAQ	THOR	AURORA	EUROS	REM3	CMAQ-CAMX	EURAD-FFA	EURAD	CALGRID	UAM-IV	MCCM	MUSCAT	TRANSCHIM	MARS
Berlin	●●	●●			●●?		●		●●	●		●			●●?	●●			
Copenhagen	●●	●			●●?		●		●			●							
Katowice	●●	●			●●?		●		●			●			●●?				
London	●●		●?		●●?	●	●		●										
Marseille	●●		●		●●?	●	●		●					●	●●?			●	
Milan	●●		●?	●	●●?		●	●		●			●						
Paris	●	●	●?		●		●		●			●						●	
Prague	●●	●●			●●?		●		●										
	Long terme												Court terme						

Tableau 62 : Modèles participants en fonction des villes et des résultats fournis

# Bibliographie

## Thèses :

- [1] Aumont B., *Modélisation de la chimie de la basse troposphère continentale ; Développement et tests d'un modèle chimique condensé*  
Thèse de doctorat, 1994
- [2] Bey Isabelle, *Contribution des processus nocturnes à la chimie troposphérique : Modélisation des flux de radicaux et transformation des précurseurs d'ozone (COV, Nox)*  
Thèse soutenue au val de Marne, le 5 mai 1997
- [3] Fraigneau Yann, *Etudes numériques de l'évolution diurne de l'ozone dans la région d'une agglomération*  
Thèse soutenue à Rouen le 1 juillet 1996
- [4] Jaubertie A., *Optimisation en taille et en raideur des schémas cinétiques utilisés en chimie atmosphérique*  
Thèse soutenue à Paris 12, le 26 mai 1999
- [5] Kessy E., *Décomposition de domaine et calcul parallèle distribué : application à la mécanique des fluides*  
Thèse soutenue à Rouen, le 19 décembre 1997
- [6] Leroux A., *Modélisation d'écoulements supersoniques hors équilibre chimique et thermique*  
Thèse soutenue à Rouen, le 4 juin 1997
- [7] Lippardht Markus, *Prise en compte d'une source ponctuelle dans un modèle régional de pollution atmosphérique*  
Thèse soutenue à l'université Joseph Fourier-Grenoble I, le 19 juin 1997
- [8] Millard-Moreto Frédérique, *Robustesse des indicateurs photochimiques développés par S. Sillman vis à vis de la variabilité des situations atmosphériques*  
Thèse soutenue au Val de Marne, le 2 juillet 2001
- [9] Rajaona Tovoarinjara, *Raffinement local de maillage avec une méthode de décomposition de domaine : Application au calcul de la dispersion des polluants dans le voisinage d'une source*  
Thèse soutenue à Rouen, le 13 juin 2000
- [10] Sportisse B., *Contribution à la modélisation des écoulements réactifs : réductions des modèles de cinétique et simulation de la pollution atmosphérique*  
Thèse soutenue à l'école Polytechnique Paris, le 7 avril 1999
- [11] Turenne Nicolas, *Apprentissage statistique pour l'extraction de concepts à partir de textes. Application au filtrage d'informations textuelles*  
Thèse soutenue à l'université Louis Pasteur de Strasbourg, le 24 novembre 2000

## Publications :

- [12] Anderson-Sköld Y., Simpson D., *Comparison of the chemical schemes of the EMEP MSC-W and IVL photochemical trajectory models*  
Atmospheric Environment, Vol 33, pp 1111-1129, 1999
- [13] Aumont B., *Module de chimie MoCA2.10, notice descriptive*  
LISA-UMR CNRS 7583, Université Paris 12, 1998
- [14] Bange P., Janssen L.H.J.M., Nieuwstadt F.T.M., Visse H., Erbrink J.J., *Improvement of the modelling of daytime nitrogen oxidation in pumes by using instantaneous plume dispersion parameters*  
Atmospheric Environment, Vol 25A, No 10, pp 2321-2328, 1991
- [15] Bennett B.A.V., Smooke M.D., *Local rectangular refinement with application to axisymmetric laminar flames*  
Combustion theory modelling, vol. 2, pp 221-258, 1998

- [16] Berkvens P.J.F., Botchev M.A. Lionen W.M. and Verwer J.G., *A zooming technique for wind transport of air pollution*  
Projet No 613.302.040, 31 pages (1991)
- [17] Brightwell R., and Plimpton S., *Scalability and Performance of two Large Linux Clusters*  
J. of parallel Distributed Computing, Vol 61, pp1546-1569, 2001
- [18] Brönnimann S., Buchmann B. and Wanner H., *Trends in near-surface ozone concentration in Switzerland : the 1990s*  
Atmospheric Environment, in press, 2002
- [19] Brook J.R., Samson P.J. and Sillman S., *Aggregation selected three day periods estimated annual seasonal w deposition totals for sulfure nitrate acidity.*  
*Part I : synoptic and chemical climatology for eastern North America*  
*Part II : Selection events deposition totals source receptor relationships*  
Journal of Applied meteorology, vol 34, No 2, pp 297-325 et 326-339, 1995
- [20] Brown PN, Byrne GD, and Hindmarsh AC, *VODE variable coefficient ODE solveur*  
SIAM Journal on scientific and statistical computing, Vol.10,No 5, pp 1038-1051, 1989
- [21] Cappello F., Richard O. and Etiemble D., *Understanding performance of SMP clusters running MPI programs*  
Future Generation Computer Systems, Vol. 17, pp 711-720, 2001
- [22] Carlenzoli C., Quarteroni A., *Adaptive domain decomposition methods for advection-diffusion problems*  
The IMA volumes in mathematics and its Applications, vol. 75, Springer Verlag, pp 165-186, 1995
- [23] Carmichael G.R., Cohen D.M., Cho S.Y., Ogutzun M.H., *Coupled transport-chemistry calculations on the massively parallel computer*  
Compt. Chem. Eng., Vol. 13, pp. 1065-1073, 1989
- [24] Carter W.P.L., *A detailed mechanism for the gas-phase atmospheric reactions of organic compounds*  
Atmospheric Environment, Vol 24A, No 3, pp 481-518, 1990
- [25] Cérin C. and Gaudiot J.L., *On a scheme for parallel sorting on heterogeneous clusters*  
Future Generation Computer Systems, Vol. 18, pp 353-372, 2002
- [26] Coe H. Gallagher M.W., Choularton T.W. and Dore C., *Canopy scale measurements of stomatal and cuticular O3 uptake by sitka spruce*  
Atmospheric Environment, vol. 29, No 12, pp 1413-1423, 1995
- [27] Cohn R., Eder B.K., and LeDuc S., *An aggregation and episode selection scheme designed to support models-3 CMAQ*  
EPA/600 :R-99/030  
<http://www.epa.gov/asmdnerl/models3/doc/sciences/sciences2.html> chap17
- [28] Cupelin F., Landry J.C., Lehmann P., and Despot F., *Modèle statistique pour la gestion de la qualité de l'air*  
Th eScience of the total Environment, Vol 169, pp 45-52, 1995
- [29] Dabdub D., and Seinfeld J.H., *Parallel computation in atmospheric chemical modeling*  
Parallel Computing, Vol. 22, pp 111-130, 1996
- [30] Dabdub D. and Manohar R., *Performance and portability of an air quality model*  
Parallel computing, Vol. 23, pp 2187-2200, 1997
- [31] Davis J.M., Eder B.K., Nychka D. and Yang Q., *Modeling the effects of meteorology on ozone in Houston using cluster analysis and generalized additive models*  
Atmospheric Environment, Vol 32, No 14/15, pp 2505-2520, 1998
- [32] Deardorff J.W., *Closure of second and third moment rate equations for diffusion in homogeneous turbulence*  
Phys. Fluids, vol 21, No 24, pp 525-530, 1978

- [33] Deardoff J.W., *Efficient prediction of ground surface temperature and moisture with inclusion of a layer vegetation*  
J. Geophys. Res., vol. 83, pp 1889-1903, 1978
- [34] Dommen J., Neftel A., Siggs A. and Jacob D.J., *Ozone and hydrogen peroxide during summer smog episodes over the Swiss Plateau: Measurement and model simulations*  
J. Geophys. Res., vol 100, D5, pp 8953-8966, 1995
- [35] Eder B.K., Davis J.M., and Bloomfield P., *A characterisation of the spatiotemporal variability of non urban ozone concentration over the eastern United states*  
Atmospheric Environment, Vol 27A, No 16, pp 2645-2668, 1993
- [36] Eder B.K., Davis J.M., and Bloomfield P., *An automated classification scheme designed better elucidate dependence ozone meteorology*  
Journal of applied meteorology, Vol 33, No 10, pp 1182-1199, 1994
- [37] Elbern H., *Parallelization and load balancing of a comprehensive atmospheric chemistry transport model*  
Atmospheric Environment, Vol. 31, No 21, pp 3561-3574, 1997
- [38] Fernau M.E. and Samson P.J., *Use cluster analysis define periods similar meteorology precipitation chemistry eastern North America*  
*Part I : Transport patterns*  
*Part II: Precipitation patterns and pollutant deposition*  
Journal of applied meteorology, vol 29, No 8, pp735-750 et 751-761, 1990
- [39] Fiore A., Jacobs D.J., Mathur R. at Martin R.V., *Application of empirical orthogonal functions to evaluate ozone simulations with regional and global models*  
Journal of geophysical research, vol. 108, No D14, 2003
- [40] Flynn M.J., *Very high-speed computing systems*  
IEEE 54, 1966, pp 1901-1909
- [41] Gau C.Y. and Stadtherr M.A., *Dynamic load balancing for parallel interval-Newton using message passing*  
Computer and Chemical Engineering, Vol. 26, pp 811-825, 2001
- [42] Gery M.W., Whitten G.Z., Killus J.P and Dodge M.C., *Photochemical kinetic mechanism for urban regional scale computer modeling*  
Journal of geophysical research, Vol. 94, pp 12925-12956, 1989
- [43] Hass H., Builtjes P.J.H., Simpson D. and Stern R., *Comparison of model results obtained with several european regional air quality models*  
Atmospheric Environment, vol 31, No 19, pp 3259-3279, 1997
- [44] Heck W.W., Taylor O.C., Adams R. Bingham G., Miller J., Preston E. and Weinstein L., *Assessment of crop loss from ozone*  
J. Air Control Assoc., vol 32, pp 353-361, 1982
- [45] Heinz S. and Van Dop H., *Buoyant plume rise described by a Lagrangian turbulence model*  
Atmospheric Environment, vol. 33, pp 2031-2043, 1999
- [46] Hertel O., Berkowicz R., Christensen J., and Hov Ø, *Test of two numerical schemes for use in atmospheric transport-chemistry models*  
Atmospheric Environment, Vol 27A, No 16, pp 2591-2611, 1993
- [47] Hough A.M., *An Intercomparison of Mechanisms for the production of Photochemical Oxidants*  
J. of Geophysical Research, Vol 93, No D4, pp 3789-3812, April 20, 1988
- [48] Jang JCC, Jeffries HE, Byun D and Pleim JE, *Sensitivity of ozone to model grid resolution*  
*Part I : application of high resolution regional acid deposition model*  
Atmospheric environment, Vol 29, No 21, pp 3085-3100, 1995

- [49] Jang JCC, Jeffries HE and Tonnesen S., *sensitivity of ozone to model resolution Part II: detailed process analysis for ozone chemistry*  
Atmospheric environment, Vol 29, No21, pp 3101-3114, 1995
- [50] Janssen L.H.J.M., van Haren F., Bange P., Duuren Hvan, *Measurements and modelling of reactions of nitrogen oxides in power plant plumes at night*  
Atmospheric Environment, Vol 25A, No 5-6, pp 829-840, 1991
- [51] Janssen L.H.J.M., Nieuwstadt F.T.M., Donze M., *Time scales of physical and chemical processes in chemically reactive plumes*  
Atmospheric Environment, Vol 24A, No 11, pp 2861-2874, 1990
- [52] Janssen L.H.J.M., *Mixing of ambient air in a plume and its effects on the oxidation of NO*  
Atmospheric Environment, Vol 20, No 12, pp 2347-2357, 1986
- [53] Jones R.W., *A nesting grid for a three dimensional model of a tropical cyclone*  
Journal of the atmospheric sciences, vol. 34, pp 1528-1553, 1977
- [54] Jonson JE, Sundet JK and Tarrason L., *Model calculations of present and future levels of ozone and ozone precursors with a global and a regional model*  
Atmospheric Environment, Vol. 35, pp 525-537, 2001
- [55] Kessler C., Griesel A., Verwer J.G., *A rosenbrock solver in chemistry transport modelling :What about the speed in 3D ?*  
Proceeding of Eurotrac Symposium 98, ed. PM Borrel and P Borrel, 1999, Wit press Southampton
- [56] Kuebler J., van den Bergh H. and Russel A.G., *Long term trends of primary and secondary pollutant concentrations in Switzerland and their response to emission controls and economic changes*  
Atmospheric Environment, Vol 35, pp 1351-1363, 2001
- [57] Kuhn M., Bultjes P.J.H., Poppe D., Simpson D., Stockwell W.R., Anderson-Sköld Y., Baart A., Das M., Fiedler F., Hov Ø, Kirchner F., Makar P.A., Milford J.B., Roemer M.G.M., Ruhnke R., Srand A., Vogel B., Vogel H., *Intercomparison of the gas-phase chemistry in several chemistry and transport models*  
Atmospheric Environment, Vol 32, No 4, pp 693-709, 1998
- [58] Kumar N., Segall E., Steenkiste P. and Russel A., *Parallel and distribution application of an urban-to-regional multiscale model*  
Computers and chemical Engineering, vol. 21, No 4, pp 399-408, 1997
- [59] Larson D.J., and Nasstrom J.S., *Shared and distributed memory parallelization of a Lagrangian atmospheric dispersion model*  
Atmospheric Environment, vol. 36, pp 1559-1564, 2002
- [60] Lee P.C.S., Zaveri R.A., Easter R.C., and Peters L.K., *Technical note on the parallelization of a global climate-chemistry modeling system*  
Atmospheric Environment, Vol. 33, pp 675-681, 1999
- [61] Liang J., Jacobson M.Z., *Comparison of 4000 reaction chemical mechanism with the carbon bond IV and an adjusted carbon bond IV-EX mechanism using SMVGEAR II*  
Atmospheric Environment, Vol 34, pp 3015-3026, 2000
- [62] Louis J.F., *Parametric model vertical eddy fluxes atmosphere*  
Boundary Layer meteorology, vol. 17, No 2, pp 187-202, 1979
- [63] Louis J.F., Tiedke M. and Geleyn J.F., *A short history of the PBL parametrization at ECMWF* Proceeding ECMWF Workshop on Planetary Layer parametrization, Reading pp59-79, 1982
- [64] Luria M., Boatman J.F., Wellman D.L., Gunter R.L., Watkins B.A., Wilkison S.W. and Van Vali C.C., *Lake Michigan ozone study (LMOS) : Measurements from an instrumented aircraft*  
Atmospheric environment, vol 26a, No 18, pp 3265-3277, 1992

- [65] Martin M., Oberson O., Chopard B., Mueller F. and Clappier A., *Atmospheric pollution transport : the parallelization of a transport and chemistry code*  
Atmospheric Environment, Vol. 33, pp 1853-1860, 1999
- [66] Matthijssen J, Builtjes PJH, Meijer EW and Boersen G, *Modelling cloud effects on ozone on a regional scale : a case study*  
ATM Environment, Vol 31, No 19, pp 3227-3238, 1997
- [67] Meagher J.F., Cowling E.B., Fehsenfeld F.C. and Parkhust W.J., *The SOS Nashville/Middle Tennessee Ozone Field Study*  
Eurotrc newsletter 02, No 18, pp 26-32, 1997
- [68] Middleton P., Stockwell W. and Carter W.P.L., *Aggregation and analysis of volatile organic compound emissions for regional modelling*  
Atmospheric Environment, vol 24A, No5, pp 1107-1133, 1990
- [69] Mizobuchi Y., Shino J. and Tachibana S., *Numerical Analysis on stabilization of a Lifted flame*  
CFD Technology Center, Aerospace Laboratory of Japan, 2003
- [70] Moussiopoulos N., Sahm P., Kessler C., *Numerical simulation of photochemical smog formation in Athens, Greece- A case study*  
Atmospheric Environment, Vol 29, No 24, pp 3619-3632, 1995
- [71] Odman M.T. and Russel A.G., *Multiscale Modelling of Pollutant transport and Chemistry*  
J. of Geophysical research, Vol 96, No D4, pp 7363-7370, April 20, 1991
- [72] Orlanski I., *A rational subdivision of scales for atmospheric processes*  
Bull. Amer. Meteo. Soc., 56, pp 529-530, 1975
- [73] Pai P., and Tsang T.T.H., *On parallelization of time-dependent three-dimensional transport equations in air pollution modelling*  
Atmospheric Environment, Vol. 27A, No13, pp2009-2015, 1993
- [74] Pleim JE, Chang JS and Zhang K., *nesting grid mesoscale atmospheric chemistry model*  
Journal of geophysical research, Vol. 96, No D2, pp 3065-3084, 1991
- [75] Philippe C., Coppalle A., *A reactive plume model for the NO-NO2 transformation close to the stack emission*  
Air Pollution Modelling and Simulation, Avril 2001
- [76] Prévôt A.S.H., Staehelin J., Kok G.L., Schillawski R.D., Neiningner B., Staffelbach T., Neftel A., Wernli H. and dommen J., *The Milan photo-oxidant plume*  
J. Geophys. Res., vol 102, pp 23375-23388, 1997
- [77] Rosenbrock H.H., *Some general implicit process for the numerical solution of differential equations*  
Comput. J., 5, pp 329-330, 1963
- [78] Sandu A., Verwer J.G., Bloom J.G., Spee E.J., Carmichael G.R., and Potra F.A., *Benchmarking stiff ODE solveur for atmospheric chemistry problems II : Rosenbrock solveurs*  
Atmospheric Environment, Vol 31, No 20, pp 3459-3472, 1997
- [79] Schmidt H., Derognat C., Vautard R. and Beekmann M., *A comparison of simulated and observed ozone mixing ratios for the summer of 1998 in western Europe*  
Atmospheric Environment, Vol 35, No 36, pp 6277-6297, 2001
- [80] Seinfeld J.H., *Atmospheric Chemistry and physics of Air Pollution*  
A Wiley Interscience publication, 1986
- [81] Shin W.C. and Carmichael G.R., *Comprehensive air pollution on a multiprocessor system*  
Computer and Chemical Engineering, Vol. 16, Issue 8, pp 805-815, 1992

- [82] Sillman S., *The use of NO<sub>y</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and HNO<sub>3</sub> as indicators for ozone-NO<sub>x</sub>-hydrocarbon sensitivity in urban locations*  
J. Geophys. Res., Vol. 100, D7, pp 14.175-14.188, 1995
- [83] Sillman S., Logan J.A. and Wofsy S.C., *The sensitivity of ozone to nitrogen oxides and hydrocarbons in regional ozone episodes*  
J. Geophys. Res., Vol. 95, pp 1837-1851, 1990
- [84] Simpson D., *Photochemical model calculations over Europe for two extended summer periods : 1985 and 1989*  
Atmospheric environment, Vol 27A, pp 115-133, 1995
- [85] Simpson D., Guenter A., Hewitt C.N. and Steinbrecher R., *Biogenic emissions in Europe. Part 1 : Estimates and uncertainties*  
J. Geophys. Res., Vol. 100, pp 22875-22890, 1995
- [86] Skamarock W., Olinger J. and Street R.L., *Adaptive grid refinement for numerical weather predictions*  
Journal of computational physics, vol. 80, pp 27-60, 1989
- [87] Spee E.J., *Coupling advection and chemical kinetics in global atmospheric test model*  
Report NM-R9508, may 1995, CWI report
- [88] Spee E.J., Verwer J.G., de Zeeuw P.M., Bloom J.G. and Hundsdorfer W., *A numerical study for global atmospheric transport-chemistry problems*  
Mathematics and computer in Simulation, Vol. 48, pp 177-204, 1998
- [89] Staffelbach T., Neftel A., Blatter A., Gut A., Fahrni M., Stähelin J., Prévôt A., Hering A., Lening M., Neninger B., Bäümle M., Kok G.L., Dommen J., Hutterli M. and Anclin M., *Photochemical oxidant formation over southern Switzerland Part I: Results from summer 1994*  
J. Geophys. Res., vol 102, pp 23345-23362, 1997
- [90] Staffelbach T., Neftel A. and Horowitz L.W., *Photochemical oxidant formation over southern Switzerland Part II: Model Results*  
J. geophys. Res., vol 102, D19, pp 23363-23373, 1997
- [91] Stull R.B., *The energetics of entrainment across a density interface*  
J. Atmos. Sci., vol 33, pp 1260-1267, 1975
- [92] Stull R.B., *An introduction to boundary layer meteorology*  
Kluwer Academic Publishers, 1988
- [93] Thunis P. and Cuvelier C., *Impact of biogenic emissions on ozone formation in the Mediterranean area – a BEMA modelling study*  
Atmospheric Environment, Vol 34, pp 467-481, 2000
- [94] Van Loon M., *Numerical methods in smog prediction*  
Ed. M. Backer CWI tracts, 1997
- [95] Vautard R., Beekmann M., Roux J. and Gombert D., *Validation of a hybrid forecasting system for the ozone concentrations over Paris area*  
Atmospheric Environment, Vol 35, pp 2449-2461, 2001
- [96] Verwer J.G., *Gauss Seidel iteration for stiff ODEs from chemical kinetics*  
Timely communication, SIAM J. Sci. Comput., Vol. 15, No 5, pp. 1243-1250, sept. 1994
- [97] Verwer J.G., Simpson D., *Explicit methods for stiff ODEs from atmospheric chemistry*  
Applied Numerical Mathematics, Vol 18, pp. 413-430, 1995
- [98] Verwer J.G., Blom J.G., van Loon M. and Spee E.J., *A comparison of stiff ODE solvers for atmospheric chemistry problems*  
Atmospheric Environment, Vol 30, No 1, pp 49-58, 1996
- [99] Verwer J.G., Blom J.G. and Hundsdorfer W., *An implicit-explicit approach for atmospheric transport-chemistry problems*  
Applied Numerical Mathematics, Vol. 20, pp 191-209, 1996

- [100] Verwer J.G., Spee E.J., Blom J.G. and Hundsorfer W.H., *A second order Rosenbrock method applied to photochemical dispersion problems*  
Report MAS-R9717 August 1997
- [101] Verwer J.G., Hundsorfer W., Bloom J.G., *Numerical time integration for Air Pollution Models*  
Survey paper prepared for presentation at the international conference on Air Pollution Modelling and simulation APMS98, oct 26-29, Paris 1998
- [102] Voss D.A., Khaliq A.Q.M., *Parallel Rosenbrock methods for chemical systems*  
Computers and Chemistry, Vol 25, pp 101-107, 2001
- [103] Wehner M.F., Mirin A.A., Eltgroth P.G., Dannevik W.P., Mechoso C.R., Farrara J.D., and Spahr J.A., *Performance of a distributed memory finite difference atmospheric general circulation model*  
Parallel Computing, Vol. 21, pp 1655-1675, 1995
- [104] Yanenko N, *The method of fractional steps*  
Springer-Verlag, New York, 1971
- [105] Yee H.C., Montagne J., and Vinokur M., *Comparative study of high-resolution shock capturing schemes for a real gas*  
AIAA Journal, vol. 27, pp 1332-1346, 1989
- [106] Young T.R. and Boris J.P., *A numerical technique for solving stiff ordinary differential equations associated with chemical kinetics of reactive flow problems*  
J. Phys. Chem., vol 81, pp 2424-2427, 1977
- [107] Zaltev Z., Brandt J., Bultjes P.J.H., Carmichael G., Dimov I., Dongara J., Van Dop H., Georgiev K., Hass H., San Jose R. (eds), *Large scale computations in air pollution modelling*  
NATO Science Serie  
Environmental Security, 57, 1999

### Divers :

- [108] Hadjadj A, et Lefrancois E., *Méthode numérique pour la mécanique des fluides*  
Cours de DEA à l'université des sciences de Rouen
- [109] Souplet P., *L'analyse numérique. Modélisation : le point de vue du mathématicien*  
Conférence à Maths en Jeans (<http://www.mjc-andre.org/pages/amej/accueil.htm>) , 1995
- [110] <http://www.ktaland.com>
- [111] <http://www.environnement.gouv.fr/actua/cominfos/dosdir/DIRPPR/resair.htm>
- [112] <http://www.airparif.asso.fr/structure/historique.htm>
- [113] <http://www.paca.drire.gouv.fr/publications/environnement/rapports/prqa/Partie1/Ch1/P2/P2.htm>
- [114] <http://galileo.cyberscol.qc.ca/InterMet/temperature/inversion.htm>
- [115] <http://www.ademe.fr>
- [116] <http://www.airnormand.asso.fr>
- [117] <http://setiathome.ssl.berkeley.edu/>
- [118] <http://euler.lmd.polytechnique.fr/chimere/>

[119] <http://www.aero.obs-mip.fr/mesonh/index2.html>