



HAL
open science

Modélisation locale, à une et trois dimensions des processus photochimiques de l'atmosphère moyenne

Richard Radiela Andrianaina Ramaroson

► **To cite this version:**

Richard Radiela Andrianaina Ramaroson. Modélisation locale, à une et trois dimensions des processus photochimiques de l'atmosphère moyenne. Géophysique [physics.geo-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1989. Français. NNT : . tel-00935265

HAL Id: tel-00935265

<https://theses.hal.science/tel-00935265v1>

Submitted on 23 Jan 2014

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 de DOCTORAT de l'UNIVERSITE PARIS VI

SPECIALITE: GEOPHYSIQUE.



Présentée par:

Richard Radiela Andrianaina RAMAROSON

Titre:

**Modélisation locale, à une et trois dimensions
des processus photochimiques
de l'atmosphère moyenne.**

Soutenue le: 6 juillet 1989



Membres du Jury d'Examination

Président: Pr. Jean DELLOUE (Université Paris VI)

Membres:
Pr. Denise CRUETTE (Univ. Paris, FR)
Dr. Michel PIRRE (Univ. Orléans, FR)
Mr. Daniel CARIOLLE (METEO France, FR)
Dr. Guy BRASSEUR (NCAR, USA)
Dr. Pierre RIGAUD (CNRS, ORLEANS, FR)

PhD THESIS. PARIS VI UNIVERSITY.

SPECIALITY: GEOPHYSICS.



Presented by:

Richard Radiela Andrianaina RAMAROSON

Title:

**Local, one- and three-dimensional modeling
of photochemical processes
in the middle atmosphere.**

Defence on: July 6th 1989



Panel Members for Examination

President: Pr. Jean DELLOUE (Paris VI University)

Members:
Pr. Denise CRUETTE (Paris VI Univ., FR)
Dr. Michel PIRRE (Orléans Univ., FR)
Mr. Daniel CARIOLLE (METEO France, FR)
Dr. Guy BRASSEUR (NCAR, USA)
Dr. Pierre RIGAUD (CNRS, ORLEANS, FR)

6 Juillet 1989.
July 6th 1989.

En hommage à ma bien-aimée compagne, décédée le 17 mars 1989,

A mon fils Steve, né le 2 mars 1987;
A ma fille Diana, née le 17 mars 1989;

Je leur dédie cette thèse de Doctorat.



In memory of my beloved wife, deceased on March 17th 1989,

To my son Steve, born on March 2nd 1987;
To my daughter Diana, born on March 17th 1989;

I dedicate this PhD thesis to them.



Richard Radiela A. RAMAROSON

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier particulièrement ici Michel Pirre, mon directeur de thèse qui non seulement n'a rien ménagé pour m'accorder de longues discussions scientifiques durant toute la durée de la préparation de cette thèse, mais m'a aussi beaucoup aidé dans la réalisation de celle-ci. Il a su guider mes pas par des conseils et des enseignements dans la voie de la recherche.

Mes sincères remerciements s'adressent aussi à Daniel Cariolle qui, avec son concours indispensable et ses conseils inépuisables, m'a permis de mieux aborder la modélisation des processus photochimiques dans un modèle à 3 dimensions. Je le remercie de m'avoir permis d'utiliser la version stratosphérique avec couplage stratosphère-troposphère du modèle de circulation générale de la Météorologie Nationale Française.

Je ne saurais oublier mes collègues de l'Equipe Atmosphère Moyenne du Laboratoire de Physique et Chimie de l'Environnement et en particulier P. Rigaud qui m'a accueilli dans son équipe. Par leur concours, ils m'ont facilité les études scientifiques dans cette thèse.

Je remercie vivement Daniel Cariolle et Guy Brasseur qui ont accepté d'être mes rapporteurs malgré les délais.

Je suis reconnaissant envers l'Equipe Informatique du LPCE et envers tous les membres de l'Equipe E.R.A.M. de Toulouse pour leurs précieuses aides.

REMERCIEMENTS

Je n'oublierais pas non plus d'adresser ma reconnaissance envers Jérôme De La Noe pour les premières mesures de la variation diurne de l'ozone qu'il a effectuées par micro-ondes à l'Observatoire de Bordeaux et qu'il m'a gracieusement fournies.

Je remercie également J. Delloue pour ses précieux conseils.

Pour les heures allouées gratuitement sur le CRAY 2 par le Conseil Scientifique du Centre de Calcul Vectoriel pour la Recherche, je les remercie de tout coeur.

Je remercie aussi C. Béghin, le Directeur du LPCE.

J'exprime ici aussi toute ma gratitude envers les membres du Jury qui ont bien voulu juger ce travail.

J'adresse finalement mes sympathiques remerciements à Isabelle Langer, pour le travail, la compétence et le savoir-faire qu'elle m'a fournis pour achever l'édition de cette thèse.

RESUME

Ce travail de thèse a pour ultime objet la contribution à des travaux scientifiques nécessaires à l'amélioration de la connaissance des processus photochimiques, radiatifs et de transport régissant l'évolution des espèces minoritaires et de l'ozone atmosphérique. Les travaux et les résultats de recherche reportés dans ce document sont focalisés sur le développement, la mise en œuvre, la validation de trois catégories de modèles numériques de l'atmosphère. Ils sont constitués par un modèle photochimique ou de boîte ; un modèle unidimensionnel diffusif et photochimique ; et un modèle tridimensionnel dynamique et de transport des composés chimiques avec variations diurnes à l'échelle du globe. La stratégie consiste à coupler le modèle de boîte intégrant un mécanisme cinétique approprié avec chacun des modèles. Les résultats numériques sont par la suite confrontés: aux mesures existantes de concentration des espèces chimiques obtenues dans le cadre de campagnes de lâancements de ballons stratosphériques ; aux observations effectuées à partir de la surface du globe ; et finalement aux données satellitaires. Ces travaux sont complétés par l'introduction de nouvelles valeurs des sections efficaces d'absorption de quelques espèces (pour la photolyse) et de nouvelles valeurs de constantes cinétiques (pour les réactions chimiques) mesurées en laboratoire.

En particulier, uns des ultimes objectifs de ce travail consistent à mettre en oeuvre le modèle tridimensionnel (3D) à variations diurnes cité précédemment, et à confronter les résultats aux observations satellitaires chimiques existantes pour une période précise.

A moyen terme, le modèle 3D sera appliqué pour l'interprétation des futures observations effectuées depuis l'espace dans le cadre de la nouvelle mission spatiale UARS de la NASA (« Upper Atmospheric Research Satellite »). Le lancement du satellite, prévu en 1991, aura pour mission, l'observation des variations spatio-temporelles de la concentration des composés chimiques et de certains paramètres physiques et radiatifs dans les trois couches atmosphériques : la stratosphère, la mésosphère et la thermosphère. La mission est dédiée à l'étude des espèces ayant un rôle majeur sur la destruction de la couche d'ozone polaire et à l'évolution du climat sous l'influence des gaz à effet de serre. L'évolution temporelle de la position du satellite autour de son orbite permettra d'en extraire les variations diurnes des composés aux mêmes heures TU et aux mêmes endroits, permettant l'application et la mise en oeuvre du modèle de boîte pour la compréhension des processus.

Parmi les autres objectifs de cette thèse, les points suivants sont traités en détail:

- 1) **Le** développement d'une méthode numérique novatrice pour la résolution d'un ensemble d'équations de continuité non linéaires et couplées des espèces chimiques. Par la suite, La méthode est analysée et évaluée numériquement, comparée aux techniques standard existantes et intégrée dans chacun de ces 3 modèles. La formulation de la technique numérique doit être standard et facilement adaptable à n'importe quels systèmes d'équations d'évolution des espèces associées à de mécanismes cinétiques et pour n'importe quelle partie de l'atmosphère. La méthode doit résoudre, sans paramétrisation, les variations diurnes des composés dues aux effets de l'évolution très rapide spatio-temporelle de la photolyse aux zones de coucher et lever du soleil, et parfois aux conséquences de l'évolution temporelle des quantités d'émissions chimiques rejetées par les sources sur la concentration des espèces.
- 2) Le développement, la mise en œuvre et la validation d'un modèle photochimique ou « de boîte », utilisant la méthode développée en 1). De la même manière, le modèle de boîte est conçu pour être applicable à n'importe quelles régions de l'atmosphère à savoir: la couche limite atmosphérique, la troposphère libre, la stratosphère et la mésosphère.
- 3) La vérification de la performance du modèle de boîte développé en 2) par l'interprétation d'un ensemble d'observations satellitaires et des mesures in situ de la concentration de certains composés chimiques par l'usage des ballons stratosphériques dans la stratosphère et par confrontation de la concentration de l'ozone mesurée par la technique micro-ondes dans la mésosphère ;

- 4) Le développement d'un modèle photochimique et diffusif unidimensionnel (dans la direction verticale), en incluant les variations diurnes des composés, par couplage du modèle de boîte développé en 2) avec un modèle purement de transport diffusif (également développé dans ce travail). L'ensemble est mis en œuvre pour l'interprétation des mesures de profils verticaux de quelques composés chimiques dans la stratosphère et la mésosphère, obtenues soit à distance par de satellites soit in situ par ballons;
- 5) Le couplage, à chaque pas de temps, et l'intégration directe du modèle de boîte avec le modèle de circulation générale de METEO France (Emeraude) qui calcule de manière pronostique le champ dynamique et thermodynamique, les paramètres radiatifs et physiques et utilise les techniques d'assimilation des données d'observations dans l'atmosphère globale (vents, température, vapeur d'eau, nuages, flux solaires, etc.). L'ensemble constitué par le modèle Arpège et le modèle de boîte incluant un mécanisme cinétique de l'ozone stratosphérique, est mis en œuvre pour interpréter les variations spatio-temporelles à 3 dimensions des espèces azotées et de l'ozone dans la stratosphère. En particulier, l'accent est mis sur la modélisation du phénomène appelé « Noxon Cliff » consistant à l'apparition de gradients horizontaux des espèces azotées (NO_2) lors de l'apparition du réchauffement soudain de la stratosphère moyenne, accompagné par la division du vortex polaire Nord en quelques cellules, vers la fin de l'hiver boréale.

Chapitre I.

Ce chapitre rappelle certaines notions des lois physiques pour l'atmosphère : la dynamique, le transport des espèces et la photochimie dans l'atmosphère et effectue une revue des différentes catégories de modèles numériques existants: photochimiques, radiatifs et dynamiques développés et mis en œuvre durant les dernières décennies par la communauté scientifique pour explorer et étudier l'aéronomie de l'atmosphère et l'évolution du climat.

Chapitre II.

Dans un premier temps, le chapitre traite en détail le développement et l'analyse numérique de la « méthode novatrice » à laquelle nous avons associé la dénomination : « ***Semi Implicite Symétrique (SIS)*** ». Cette analyse numérique théorique approfondie, au sens mathématique des équations différentielles ordinaires (EDO) dont font partie les équations de continuité des espèces chimiques, consiste à explorer et à décrire son origine, sa définition, sa précision et sa stabilité, numériques. La caractéristique: « conservation du nombre d'atomes (CNA) » des composés chimiques par la méthode, après la résolution numérique des systèmes d'équations, est démontrée et comparée à celle des autres techniques de même objectif. La notion de CNA ne peut être confondue à celle de « conservation de la masse » de matière, condition appliquée aux méthodes de résolution des équations de transport (advection ou autres). D'autres caractéristiques de la méthode sont aussi explorées ; par exemple la possibilité de l'apparition de concentration faiblement négatives. Pour pallier ce petit inconvénient, un traitement numérique spécial très efficace, basé sur l'analyse de la caractéristique des espèces participant aux réactions chimiques « incriminées » est proposé.

Dans un deuxième temps, une mise en œuvre du modèle de boîte appliqué à un cas photochimique, défini par un mécanisme cinétique de l'ozone sous des conditions stratosphériques, est réalisée afin d'évaluer en profondeur la performance numérique du modèle et sa capacité à interpréter les observations. Le chapitre II contient différents paragraphes traitant en détail les points essentiels suivants en utilisant ce même cas:

- a) les caractéristiques numériques et la performance des autres méthodes couramment utilisées par la communauté scientifique depuis plus d'une décennie pour la résolution des équations cinétiques non linéaires dans les modèles, sont comparées à celles de la méthode SIS. Les avantages et inconvénients de chacune des méthodes sont soulignés. En particulier SIS

conserve strictement le nombre d'atomes, et est absolument stable (ou sans condition de stabilité) contrairement aux autres méthodes classiques.

- b) En 1971, le mathématicien Gear a publié deux méthodes numériques très bien adaptées aux systèmes d'équations non linéaires très raides et légèrement raides (ou « stiff » en anglais). Ces méthodes utilisant l'approche numérique prédicteur-correcteur et résolution par itérations successives, sont considérées comme des références. Un rappel de cette technique est traité dans ce travail. Par la suite, la précision, la stabilité numérique, le coût numérique ou le temps de calcul et la notion de conservation du nombre d'atomes sont inter comparées entre cette technique et SIS.
- c) Grâce à sa caractéristique implicite (seul le prédicteur est en explicite), la méthode de Gear conserve aussi le nombre d'atomes des composés après résolution des systèmes. La précision de SIS est égalable à celle de la méthode de GEAR avec quelques pourcents de différence au moment du coucher et du lever du soleil, associés à la raideur des systèmes photochimiques liée aux variations temporelles abruptes et très significatives de la concentration des espèces sous l'influence de la photolyse. La stabilité numérique de SIS est également démontrée.
- d) La résolution des équations cinétiques aboutit à l'inversion des matrices jacobiniennes à chaque pas de temps successifs des modèles. Après quelques test et « benchmark », nous avons pu identifier que cette inversion de matrices est la plus coûteuse en temps de calcul et de manière exponentielle selon le rang de la matrice (ou le nombre de composés chimiques). Après plusieurs applications et évaluations de quelques techniques d'inversion de matrices, la méthode de résolution directe de Gauss par élimination apparaît la plus adaptée et constitue un bon compromis pour la méthode SIS.

En effet, ces tests d'inversion ont permis de montrer que les matrices jacobiniennes issues de la cinétique, possèdent un taux de raideur très élevé (ou « stiffness ratio » en anglais. Ce taux est défini comme le rapport entre la valeur absolue des valeurs propres minimales et maximales. Plus ce rapport est élevé, moins les systèmes itératifs aboutissent à une convergence d'où l'utilisation des méthodes directes d'inversion.

En conséquence en terme de coût de calcul, SIS fait apparaître un temps CPU global (« clock period unit ») largement inférieur à celui de GEAR, toute chose égale par ailleurs sauf pour le pas de temps du modèle montrant ainsi son intérêt majeur pour l'introduction de chimie plus élaborée pour de longues intégrations dans les modèles tridimensionnels.

Chapitre III.

L'évaluation de la performance de la méthode SIS et la validation des résultats du modèle de boîte photochimique sont effectuées par le biais de la comparaison des résultats avec des mesures de profils verticaux existants dans les bases de données d'observations de quelques composés chimiques dans la stratosphère dont : O₃, OH, HO₂, HNO₃, N₂O₅ et ClO.

Trois études de cas dans la stratosphère sont traitées dont deux ont fait l'objet de publication:

- L'interprétation par le modèle de boîte, des mesures de profil vertical de NO₃ au dessus de 30km d'altitude obtenus par lancements de ballons stratosphériques (5 missions différentes) à Aire-sur-l'Adour, France (43°42'N, 0°15'W) entre 1980 et 1985, en introduisant de nouvelles valeurs des sections efficaces d'absorption de NO₃ mesurées en laboratoire. Ce travail aboutit à une publication.
- L'interprétation par le modèle de boîte, des mesures des variations diurnes de NO et NO₂ (une mesure la nuit, une autre le jour et une au coucher et lever du soleil) obtenues pendant la campagne MAP GLOBUS organisée à Aire-sur-l'Adour à trois niveaux d'altitude situés aux pressions atmosphériques: 18hPa, 10hPa et 7.5hPa. A chaque

observation, le ballon est plafonné à l'altitude considérée pour permettre les mesures temporelles. Ce travail aboutit à une publication.

- L'interprétation par le modèle de boîte des mesures de variations diurnes de l'ozone mésosphérique entre 50km et 75km d'altitude par pas de 5km, en utilisant à partir du sol un radiomètre micro-onde dans la fréquence 110.856 GHz correspondant à une raie d'émission de l'espèce ; le radiomètre étant couplé avec un spectromètre. Les résultats du modèle sont conformes aux mesures. Les analyses exploratoires soulignent l'importance de la contribution des réactions chimiques associées aux composés hydrogénés H, OH et HO₂ sur la concentration de l'ozone. A ces niveaux d'altitude, la réaction chimique entre la vapeur d'eau et le métastable O¹D issu de la photodissociation de l'ozone constitue la source principale de ces composés hydrogénés.

Chapitre IV.

Le couplage du modèle de boîte utilisant la méthode SIS avec un modèle à une dimension diffusif et stationnaire (selon la verticale du lieu) également créé dans ce travail, permet la comparaison des résultats numériques avec un ensemble de mesures satellitaires. Ces observations intègrent les profils verticaux de composés chimiques à plus longue durée de vie dont : CH₄, N₂O, H₂O, CO, HNO₃, H₂, et HCl, et à plus courte durée de vie comme OH et ClO, mais aussi des espèces chimiques azotées (NO, NO₂, NO_y) et des espèces chlorées (ClO, Cl_y). Ce chapitre montre également l'applicabilité de la méthode SIS aux équations d'évolution photochimique des « Familles » azotée et chlorée : NO_y, Cl_y. Les résultats numériques du modèle unidimensionnel sont comparables à ceux d'autres modèles de même nature développés par d'autres auteurs et sont parfaitement cohérents avec l'ensemble des observations.

Chapitre V.

L'objet de ce dernier chapitre consiste à développer une méthodologie novatrice de modélisation tridimensionnelle de la distribution spatio-temporelle des composés minoritaires dans l'atmosphère en introduisant pour la première fois les variations diurnes des espèces chimiques. Dans le passé, due à la complexité des mécanismes photochimiques atmosphériques et les coûts informatiques, les modèles tridimensionnels incluent seulement, soit une chimie très simplifiée, soit un système cinétique un peu plus développé mais dont les variations diurnes sont linéarisées. Grâce à ses performances inégalées par rapport aux techniques classiques et à la méthode de référence « de Gear » (précision, stabilité, conservation et coût), le modèle de boîte utilisant SIS couplé au modèle dynamique, peut alors inclure un grand nombre de composés chimiques. Cette approche innovante de modélisation tridimensionnelle avec variations diurnes chimiques, jamais abordée auparavant par la communauté scientifique, peut permettre une intégration sur du long terme, couvrant ainsi les saisons et les années. Cette intégration est indispensable à une meilleure connaissance de l'évolution spatio-temporelle de la couche d'ozone et de l'établissement de la distribution de ses précurseurs avec l'utilisation des données satellitaires issues de UARS. La faisabilité de ces longues intégrations est par ailleurs facilitée par l'apparition et de nouveaux super calculateurs puissants pour les calculs intensifs (exemple CRAY 1).

- Dans un premier temps, la méthode de couplage dite « time-splitting », à chaque pas de temps d'intégration, du modèle de boîte à variations diurnes avec le modèle de circulation générale Emeraude de Météo France, est décrite. Le modèle Emeraude inclut la dynamique, le transport des espèces, la physique de l'atmosphère, le couplage terre atmosphère, la formation des nuages et le transfert radiatif. Les espèces azotées et chlorées sont intégrées dans le mécanisme cinétique stratosphérique du modèle de boîte pour décrire la chimie de l'ozone pour l'étude de cas.
- Dans un deuxième temps, l'ensemble couplé est mis en œuvre pour calculer la distribution spatio-temporelle des espèces azotées et de l'ozone dans la stratosphère. En particulier, l'accent est mis sur la modélisation du comportement de certaines espèces chimiques lors du réchauffement stratosphérique soudain dans les régions polaires Nord vers la fin de l'hiver.

Ce phénomène est régulièrement observé aux niveaux d'altitude stratosphérique de pression: 10hPa à 20hPa dans ces régions. Le vortex polaire stratosphérique Nord subit alors une division en deux ou plusieurs cellules dynamiques, accompagnée d'un réchauffement rapide du milieu. D'après les observations de Noxon en 1979, cette division du vortex stratosphérique a un effet sur la distribution horizontale du contenu intégré du dioxyde d'azote que l'auteur a dénommé le « Noxon Cliff » consistant à l'apparition de forts gradients horizontaux de concentration intégrée de NO₂ autour de 50°N.

Une courte simulation a été effectuée avec le modèle tridimensionnel pour le mois de février 1979, période d'observations du réchauffement soudain. Le modèle permet de vérifier les hypothèses de Noxon sur la distribution spatiale du composé NO₂.

- Le chapitre conclut sur la faisabilité de l'intégration des variations diurnes des espèces chimiques dans un modèle tridimensionnel sur du long terme. Le satellite UARS effectuera une série d'observations d'un ensemble de composés chimiques dans la stratosphère et la mésosphère sur une longue période étalée sur quelques années. Les variations diurnes des composés chimiques peuvent en être extraites avec leur distribution horizontale et verticale. Ce modèle 3D permettra la confrontation des mesures obtenues par UARS avec les résultats numériques et contribuera à une meilleure connaissance de la chimie de l'ozone et du phénomène de trou d'ozone observé dans l'Antarctique en incluant la chimie hétérogène réagissant sur la surface des nuages polaires stratosphériques.

PAGE VIDE



LEAVE BLANK

PLAN

==:==:

INTRODUCTION GENERALE

Chapitre I : DYNAMIQUE ET PHOTOCHEMIE DE L'ATMOSPHERE

- I.1. Dynamique de l'atmosphère
 - I.1.1. Lois de conservation
 - I.1.2. Equations primitives

- I.2. Espèces chimiques dans l'atmosphère
 - I.2.1. Les réactions photochimiques
 - I.2.2. Cinétique chimique. Atténuation atmosphérique. Coefficients de photodissociation
 - I.2.3. Modélisation des processus photochimiques

- I.3. Les modèles tridimensionnels de circulation générale

- I.4. La méthode du "time-splitting"

Chapitre II : LE MODELE PHOTOCHEMIQUE OU MODELE DE BOITE

- II.1. Introduction

- II.2. La méthode semi-implicite symétrique
 - II.2.1. Les méthodes linéaires à pas multiples
 - II.2.1.1. Définition
 - II.2.1.2. Détermination des coefficients
 - II.2.1.3. Applications
 - II.2.1.4. Utilisation de la méthode par dérivation
 - II.2.1.5. Erreur locale de troncature
 - II.2.1.6. Méthode linéaire à 1 pas la plus précise
 - II.2.1.7. Conclusion

 - II.2.2. Résolution du système d'équations de continuité des espèces minoritaires. Méthode semi-implicite symétrique (SIS)
 - II.2.2.1. Introduction
 - II.2.2.2. Résolution itérative
 - II.2.2.3. Méthode de linéarisation du système d'équations différentielles. Méthode semi-implicite symétrique.

II.3. Caractéristiques de la méthode semi-implicite symétrique

II.3.1. Précision de la méthode

II.3.1.1. Erreurs locales de troncature

II.3.1.2. Erreurs globales

II.3.2. Stabilité de la méthode

II.3.3. Résumé des caractéristiques de la méthode semi-implicite symétrique

II.4. Les systèmes "stiff"

II.5. Les autres méthodes (autres que Gear)

II.5.1. La méthode d'Euler explicite

II.5.2. La méthode d'Euler implicite

II.5.3. Les méthodes semi-implicites

II.6. Comparaison sommaire des caractéristiques de ces différentes méthodes avec celles de la méthode SIS.

II.6.1. Précision

II.6.2. Stabilité

II.6.3. Conservation des atomes

II.7. Exemple d'application de la méthode SIS aux problèmes aéronomiques

II.7.1. Essai d'analyse linéaire de la stabilité de la méthode SIS

II.7.2. Analyse pratique de la précision

II.7.3. Application à un système photochimique

II.7.3.1. Le système photochimique

II.7.3.2. Résultats et discussions

II.7.3.3. Conclusion

II.7.3.4. Traitements numériques des réactions spéciales ou remèdes physiques aux oscillations locales

II.8. La méthode de Gear. Description sommaire

II.8.1. Introduction

II.8.2. Description

II.8.3. Comparaison des résultats et performances de la méthode SIS et de la méthode de Gear

II.9. Quelques caractéristiques pratiques de la méthode SIS

**Chapitre III : APPLICATION DU MODELE DE BOITE A L'ETUDE DES PROCESSUS
PHOTOCHIMIQUES DE L'ATMOSPHERE**

III.1. Introduction

III.2. Répartition verticale de NO₃

Article : J. Geophys. Res. : Altitude distribution of Stratospheric NO₃
2 - Comparison of Observations with model

III.3. Variations diurnes de NO et NO₂ au cours de la campagne GLOBUS 2

Article : Göttingen Symposium of Ozone : Diurnal variations of
Stratospheric NO et NO₂ from MAP/GLOBUS 1985

III.4. Variations diurnes de l'ozone mésosphérique

III.4.1. Introduction

III.4.2. Le modèle photochimique (50-75 km)

III.4.3. Résultats. Comparaison avec les mesures

III.4.4. Discussion des résultats

Chapitre IV : LE MODELE UNIDIMENSIONNEL

IV.1. Introduction

IV.2. Equations de continuité dans un modèle unidimensionnel

IV.3. Résolution du système d'équations de continuité

**IV.3.1. Recherche à l'équilibre de la concentration des constituants
transportés**

IV.3.2. Conditions aux limites

IV.3.3. Calcul des termes de perte et production

IV.3.4. Méthode numérique de résolution des équations de continuité

IV.3.5. Données supplémentaires

**IV.4. Résultats du modèle d'état d'équilibre et à variations diurnes.
Comparaison avec les mesures**

Chapitre V : SIMULATION DES VARIATIONS DIURNES DES NO_y DANS UN MODELE A 3 DIMENSIONS

V.1. Introduction

V.2. Le modèle à 3 dimensions

V.2.1. Le modèle de circulation générale

V.2.1.1. Présentation du modèle

V.2.1.2. Paramétrisations de certains phénomènes physiques

V.2.2. Le modèle de boîte

V.2.2.1. Composés en équilibre photochimique

V.2.2.2. Calcul des coefficients de photodissociation et des constantes cinétiques

V.2.3. L'interface MCG - Modèle de boîte

V.3. Résultats

V.3.1. Résultats et discussions

CONCLUSION GENERALE

Annexes

Légendes des figures

Références

INTRODUCTION GENERALE

Avec la découverte de la couche d'ozone dans la stratosphère il y a environ 150 ans, l'importance de son rôle d'écran protecteur contre les rayonnements ultra-violet (240-300 nm), ses propriétés chimiques et son évolution devenaient le sujet primordial de différents domaines de la science.

Depuis, plusieurs expériences ont été réalisées. Divers types d'instruments ont été construits dans le but de faire des mesures soit au sol, soit par fusées dont le premier lancement a été fait en 1946, soit par ballons. L'ère du satellite a encore amélioré la connaissance de certaines informations globales sur l'atmosphère terrestre.

Parallèlement au développement de ces moyens d'observations qui se basent essentiellement sur les propriétés chimiques, radiatives ou réactives de l'ozone, les résultats d'expériences en laboratoires convergeaient vers les études théoriques beaucoup plus approfondies du comportement de l'ozone avec son milieu.

En effet Chapman (1930) a mis en évidence la première théorie photochimique de l'ozone ne faisant intervenir que les composés oxygénés. Le schéma réactionnel qui n'était pas suffisamment complet a été amélioré par Bates et Nicolet par l'introduction de la famille des composés hydrogénés. En 1970, Crutzen introduit les effets catalytiques des oxydes d'azote sur l'ozone. Finalement d'autres espèces telles que les composés chlorés et bromés ont aussi une influence sur l'ozone.

Le problème de l'ozone qui joue le rôle protecteur est à la une de l'actualité depuis 1970. Plusieurs scientifiques évoquent le danger que représentaient les oxydes d'azote sur son comportement (essentiellement éjectés par les avions supersoniques volant au-dessus de 15 km). A ceux-ci, on rajoutait l'inéluctable effet des halogènes artificiels (ou naturels). Aux travaux de laboratoire proliférant, s'alliaient le développement des études théoriques des phénomènes atmosphériques bien connus comme extrêmement complexes du fait de l'impossibilité d'établir des modèles numériques décrivant de façon précise tous les processus physiques, chimiques et dynamiques. Le but de ces modèles est de

comparer les observations aux résultats de calculs mais, par nécessité, du fait de la complexité des phénomènes cités précédemment, plusieurs types de modèles furent établis. Chacun de ces types de simulations trouve son importance dans la contribution de la connaissance des processus atmosphériques, on distingue les modèles dits "zero dimension", à une à deux ou à trois dimensions.

De nombreux modèles ont été alors développés dans chaque cas et diverses techniques numériques ont été utilisées.

Si certains modèles météorologiques ne simulent que la circulation générale et ne tiennent pas compte des processus photochimiques, les modèles aéronomiques, quant à eux, simplifient la dynamique atmosphérique.

Or, à l'heure actuelle, le problème du trou d'ozone observé très récemment par des campagnes, au pôle Sud au printemps, nécessite une meilleure compréhension des mesures de tous les phénomènes, une amélioration des divers modèles, et des mesures plus précises des constantes de vitesse des réactions ainsi que des efficacités quantiques pour l'effet photolytique. Pour mieux comprendre le comportement général à court ou à long terme de l'ozone, il s'avère nécessaire de connaître la répartition spatiale de tous les composés minoritaires susceptibles de modifier les cycles catalytiques de l'ozone, de pouvoir modéliser cette répartition, soit de façon restrictive ou complète, et leur évolution.

Le travail que nous présentons ici consiste à établir un modèle de simulation des variations diurnes des constituants minoritaires, utilisant une nouvelle technique numérique. Il ne tiendra compte que des processus photochimiques et le but sera :

- de le coupler avec un modèle dynamique (à une et à 3 dimensions)
- de l'utiliser localement (photochimie seulement) à des domaines d'altitude où l'effet de la dynamique peut être négligé, pour pouvoir faire la comparaison entre les résultats théoriques et les mesures effectuées à partir de ballons stratosphériques.

De tels modèles doivent être suffisamment standards pour être adaptables à différents modèles dynamiques et doivent être rapides au point de vue temps de calcul.

Le premier chapitre sera consacré à :

- décrire la dynamique de l'atmosphère en établissant les équations primitives.
- étudier les effets de la dynamique sur les espèces minoritaires.
- décrire de façon sommaire les modèles tridimensionnels appliqués aux problèmes aéronomiques.
- établir toutes les équations de base du modèle photochimique ou modèle de boîte.
- décrire la méthode dite du "time splitting".

Au chapitre II, nous aborderons de façon détaillée l'étude numérique de la nouvelle méthode dénommée "Méthode semi implicite symétrique" que nous avons utilisée pour résoudre les équations de continuité de toutes les espèces chimiques. Cette étude comprendra la description de la méthode de base, de ses caractéristiques telles que : la précision, la stabilité, les performances, la propriété de conservation des atomes, et l'algorithme utilisé.

Elle sera suivie par un bref rappel de la méthode de GEAR avec laquelle nous comparerons les résultats numériques et les performances de la méthode semi-implicite symétrique. Une validation du modèle photochimique par comparaison des résultats théoriques obtenus avec ceux d'autres modèles aéronomiques et avec des résultats des mesures, clora ce chapitre.

Dans certaine région de l'atmosphère, notamment dans la haute et moyenne stratosphère et dans la mésosphère (hormis la haute mésosphère) les constantes de temps photochimiques des constituants minoritaires non sources sont faibles devant la constante de temps dynamique de telle façon que l'effet dynamique peut être négligée. Dans ce cas, les modèles à zéro dimension ne prenant pas en compte le transport trouvent leur application.

Dans le chapitre III, nous utilisons le modèle photochimique pour faire la comparaison des résultats théoriques avec les mesures effectuées à partir de ballons stratosphériques ou à partir du sol, dans le but d'interpréter :

- les mesures effectuées par J.P. Naudet et P. Rigaud concernant NO_3 au cours de 5 vols réalisés au dessus de Aire sur l'Adour, un au printemps et 4 en automne.

- les mesures effectuées par les expérimentateurs de la campagne MAP GLOBUS II en 1985 concernant NO et NO₂.

- les mesures de la variation diurne de l'ozone dans la haute stratosphère et la mésosphère, effectuées par micro-ondes par J. De La Noe (Observatoire de Bordeaux).

Le chapitre IV sera consacré à l'intégration du modèle de boîte dans un modèle unidimensionnel que nous avons mis au point et à la description des résultats obtenus par comparaison avec des valeurs moyennes mesurées et compilées dans (WMO, 1986).

Ce modèle peut constituer un outil important dans des régions de l'atmosphère où la dynamique ne peut être négligée pour étudier par exemple les effets de nouvelles réactions chimiques sur l'ozone.

Tous les problèmes de perturbations anthropogéniques (et/ou naturelles), de la couche d'ozone nécessitent une étude du comportement des autres constituants ayant un effet catalytique sur l'ozone. De telles études doivent tenir compte du couplage entre tous les phénomènes physiques et chimiques : processus radiatifs, photochimiques, transport ... Or si les modèles météorologiques actuels du type de circulation générale n'incluent que très pauvrement l'effet de la chimie, les modèles aéronomiques paramétrisent le transfert radiatif et le transport.

Pour que la description de l'atmosphère soit complète (WMO, 1986) il serait nécessaire d'établir des modèles complets ne négligeant aucun processus.

Les modèles de circulation générale existant actuellement constituent un très bon outil pour la description des champs moyens globaux. Coupler un modèle photochimique à variations diurnes avec de tels modèles représente une des premières approches réalistes de la description de l'atmosphère.

De tels modèles nécessitent une grande place en mémoire machine vu le nombre de composés et de réactions chimiques dont il faut tenir compte. La nécessité parfois d'intégrer sur plusieurs mois impose d'autre part une limitation du temps de calcul. Un gros effort a été déployé pour que le modèle photochimique soit relativement rapide (Ramaroson et al., 1987).

Dans le chapitre V, nous décrivons sommairement le modèle de circulation générale de la météorologie nationale française que nous avons utilisé pour être couplé avec notre modèle de boîte. Nous y aborderons la description de l'interface entre les 2 modèles ainsi que les caractéristiques et les données supplémentaires nécessaires au modèle résultant (modèle de circulation générale + modèle de boîte).

En intégrant sur 5 jours, une première analyse des résultats obtenus concernant la répartition spatiale et temporelle de certains composés azotés au mois de février 1979, sera faite pour ABORDER le problème évoqué par Noxon, 1979, Noxon et al., 1979 et Noxon et al., 1983 concernant la répartition spatiale aux hautes latitudes du dioxyde d'azote (NO_2), au cours d'un réchauffement stratosphérique, en hiver dans l'hémisphère Nord. Ce dernier phénomène est, à l'heure actuelle, bien connu grâce aux mesures satellitaires et aux modèles dynamiques et radiatifs du type circulation générale (Matsuno, 1971), montrant que le réchauffement provient de l'interaction d'une onde planétaire à grande amplitude se propageant verticalement de la troposphère vers la stratosphère, avec les vents d'Ouest zonaux. Si l'onde verticale a suffisamment d'énergie le niveau critique d'interaction est atteint de telle façon qu'il y ait un changement de direction des vents d'Ouest, amenant ainsi à un réchauffement brutal de la stratosphère. Noxon, (1979), étudia les effets de ce phénomène sur le comportement spatio-temporel de NO_2 . Il a pu remarquer que pendant certains hivers polaires dans l'hémisphère Nord la répartition spatiale de la concentration de NO_2 , présente de forts gradients latitudinaux aux latitudes 50°N . C'est le phénomène dénommé "Noxon Cliff".

Le modèle est utilisé, en exemple, pour essayer de simuler les répartitions spatiales et temporelles de certains composés azotés, une chimie très simplifiée est donc prise en compte dans une première intégration.

Ces calculs et ces résultats analysés nous permettront de mettre en évidence l'importance de l'intégration des variations diurnes des constituants minoritaires dans un modèle dynamique à 3 dimensions dans la perspective de l'interprétation des futures mesures satellitaires obtenues par la mission UARS (Upper Atmospheric Research Satellite) qui débutera en 1991.

PAGE VIDE



LEAVE BLANK

CHAPITRE I

MODELISATION PHOTOCHEMIQUE DE L'ATMOSPHERE

I.1. LA DYNAMIQUE DE L'ATMOSPHERE

I.1.1. Lois de conservation

L'atmosphère est assimilable à une mince couche de gaz compressible entourant une planète en rotation, de forme approximativement sphérique.

Les équations du mouvement régissant le comportement d'un tel gaz dans un référentiel en rotation sont bien connues par leur complexité de telle façon qu'une analyse d'échelle s'avère nécessaire si on veut étudier des phénomènes météorologiques à l'échelle globale ou à moyenne échelle.

Nous savons par ailleurs, que le mouvement, en général, dans l'atmosphère est gouverné par 3 principes fondamentaux qui sont les lois de conservation :

- conservation de la masse,
- conservation de la quantité de mouvement,
- conservation de l'énergie.

I.1.1.1. Conservation de la quantité de mouvement dans un référentiel en rotation

a). Equation vectorielle

Considérons le référentiel R (O,x,y,z) dont l'origine O est le centre de la terre, l'axe Oz est dirigé suivant l'axe de rotation de la terre et les axes Ox et Oy sont fixes et le référentiel R'(O,x',y',z') de même origine, même axe O'z=Oz et dont les axes Ox' et Oy' sont liés à la terre.

Soit $\vec{\Omega}$ la vitesse angulaire constante de rotation de la terre.

L'accélération absolue d'une parcelle d'air de masse unité, repérée par son vecteur position \vec{r} est définie par :

$$\left(\frac{d\vec{v}_R}{dt} \right)_R = \left(\frac{d\vec{v}_{R'}}{dt} \right)_R + 2 \vec{\Omega}_\Lambda \wedge \vec{v}_{R'} + \vec{\Omega}_\Lambda (\vec{\Omega}_\Lambda \wedge \vec{r}) \quad (I.1.1)$$

où \vec{v}_R est la vitesse absolue de cette parcelle dans R
 et $\vec{v}_{R'}$ est la vitesse relative dans R'

Le référentiel R peut être assimilé à un référentiel galilien et en conséquence la relation fondamentale de la dynamique stipule que cette accélération absolue est égale aux forces appliquées à la parcelle.

Dans l'atmosphère, les forces agissant sur chaque parcelle d'air de masse unitaire sont :

- la force de gravitation \vec{F}_g ,
- la force de friction \vec{F}_f ,
- la force de gradient de pression $\vec{F}_{\nabla p}$.

La relation fondamentale de la dynamique s'écrit ainsi :

$$\left(\frac{d\vec{v}_R}{dt}\right)_R = \vec{F}_g + \vec{F}_f + \vec{F}_{\nabla p}$$

En remplaçant le terme $\left(\frac{d\vec{v}_R}{dt}\right)_R$, de l'équation (I.1.1) par cette expression, on obtient l'équation du mouvement de l'atmosphère :

$$\left(\frac{d\vec{v}_{R'}}{dt}\right)_{R'} = -2\vec{\Omega}_\Lambda \wedge \vec{v}_{R'} + \vec{g} + \vec{F}_f + \vec{F}_{\nabla p} \quad (I.1.2)$$

où $(2\vec{\Omega}_\Lambda \wedge \vec{v}_{R'})$ est l'accélération de Coriolis

$\vec{g} = -\vec{\Omega}_\Lambda(\vec{\Omega}_\Lambda r) + \vec{F}_g$ est l'accélération de la pesanteur.

b) Projection dans un système de coordonnées sphériques

A tout point M de l'atmosphère on associe un repère (M,x,y,z) de vecteurs de base (i, j, k) :

- . \vec{i} est dirigé vers l'Est (axe x)
- . \vec{j} est dirigé vers le Nord (axe y)
- . \vec{k} est dirigé suivant la verticale (axe z)

Dans le référentiel R' d'origine O un point M est repéré par ses coordonnées sphériques (r, ϕ , λ), où λ : est la longitude, ϕ : la latitude, r : la distance de M par rapport au centre de la terre.

La vitesse relative $\vec{v}_{R'}$, au point M s'écrit :

$$\left(\frac{dOM}{dt} \right)_{R'} = \vec{v}_{R'} = \vec{u}i + \vec{v}j + \vec{w}k$$

avec

$$u = r \cos \phi \frac{d\lambda}{dt},$$

$$v = \frac{rd\phi}{dt},$$

$$w = \frac{dz}{dt}.$$

La variable $r=a+z$ (a rayon de la terre, z : altitude) peut être remplacée par $r=a$ puisque dans toute l'atmosphère $z \ll a$. Ecrivons que :

$$\vec{F}_f = i F_x + j F_y + k F_z$$

$$\vec{F}_{\nabla p} = - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} \vec{i} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} \vec{j} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} \vec{k}$$

$$\vec{g} = -g \vec{k}$$

Tenant compte du fait que :

$$\frac{di}{dt} \neq 0, \quad \frac{dj}{dt} \neq 0, \quad \frac{dk}{dt} \neq 0,$$

la projection de l'équation vectorielle (I.1.2) sur les axes (x,y,z) aboutit au système d'équations du mouvement :

$$\frac{du}{dt} - \frac{uv \tan \phi}{a} + \frac{uw}{a} = - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + 2\Omega v \sin \phi - 2\Omega w \cos \phi + F_x$$

$$\frac{dv}{dt} + \frac{u^2 \tan \phi}{a} + \frac{vw}{a} = - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} - 2\Omega u \sin \phi + F_y \quad (I.1.3)$$

$$\frac{dw}{dt} - \frac{u^2 + v^2}{a} = - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} - g + 2\Omega u \cos \phi + F_z$$

Tableau I.1.1
Différents types de mouvement
Echelle des mouvements atmosphériques

Type de mouvement	Echelle horizontale (m)
Petites turbulences	$10^{-1}-1$
Tourbillon de poussière	1-10
Tornades	10^2
Nuages cumulonimbus	10^3
Fronts, lignes de grain	10^4-10^5
Cyclones synoptiques	10^6
Ondes planétaires	10^7

Tableau I.1.2
Analyse d'échelle de l'Equation de mouvement horizontal (Holton, 1979)

	A	B	C	D	E	F
Composante suivant x de l'équation de mouvement	$\frac{du}{dt}$	$-2\Omega v \sin\phi$	$+2\Omega w \cos\phi$	$+\frac{uw}{a}$	$-\frac{uv \tan\phi}{a}$	$= -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x}$
Composante suivant y de l'équation de mouvement	$\frac{dv}{dt}$	$+2\Omega u \sin\phi$		$+\frac{uw}{a}$	$+\frac{u^2 \tan\phi}{a}$	$= -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y}$
Echelles des termes individuels	$\frac{U^2}{L}$	$f_0 U$	$f_0 W$	$\frac{UW}{a}$	$\frac{U^2}{a}$	$\frac{\Delta P}{\rho L}$
Grandeurs des termes (m.s ⁻²)	10^{-4}	10^{-3}	10^{-6}	10^{-8}	10^{-5}	10^{-3}

Tableau I.1.3
Analyse d'échelle de l'équation de mouvement vertical

Composante suivant z de l'équation de mouvement	$\frac{dw}{dt}$	$-2\Omega u \cos\phi$	$-\frac{u^2+v^2}{a}$	$= -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} - g$	
Echelle des termes individuels	$\frac{UW}{L}$	$f_0 U$	$\frac{U^2}{a}$	$\frac{P_0}{\rho H}$	g
Grandeurs des termes (m.s ⁻²)	10^{-2}	10^{-3}	10^{-5}	10	10

c). Analyse d'échelle

Le système d'équations complètes en I.1.3 décrit tous les différents types de mouvement qu'on peut rencontrer dans l'atmosphère ; on peut y rencontrer les mouvements à faible amplitude d'oscillation sur une échelle relativement faible, ainsi que les mouvements à très grande amplitude s'opérant à l'échelle planétaire.

Chaque type de mouvement est défini par :

- une échelle caractéristique de longueur aussi bien horizontalement que verticalement limitant le domaine spatial d'occurrence du phénomène (voir quelques exemples dans le tableau I.1.1),
- une échelle caractéristique de temps qui décrit la durée des oscillations,
- l'importance du phénomène lui-même,
- l'amplitude des oscillations des champs de variables définissant le mouvement.

L'analyse d'échelle a pour but de séparer les types de mouvements par comparaison des ordres de grandeur de chaque terme dans l'équation du mouvement (I.1.3) ou même d'en filtrer complètement certains. Plusieurs hypothèses simplificatrices ont ainsi été faites. Les tableaux I.1.2 et I.1.3 nous montrent par exemple l'ordre de grandeur de chacun des termes du système d'équations (I.1.3), à l'échelle dite synoptique. Pour $\phi_0=45^\circ$, l'échelle synoptique est définie comme suit :

- | | |
|--|---|
| - $U \sim 10 \text{ m.s}^{-1}$ | échelle de vitesse horizontale |
| - $W \sim 1 \text{ cm.s}^{-1}$ | échelle de vitesse verticale |
| - $L \sim 10^6 \text{ m}$ | échelle de longueur |
| - $D \sim 10^4 \text{ m}$ | échelle de hauteur |
| - $\frac{\Delta P}{\rho} \sim 10^3 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$ | échelle de fluctuation horizontale de la pression |
| - $\frac{L}{U} \sim 10^5 \text{ s}$ | échelle de temps |

De ces ordres de grandeurs, on peut déduire plusieurs approximations. Citons par exemple, l'équilibre hydrostatique qui signifie qu'en un point quelconque de l'atmosphère la pression est égale au poids de la colonne d'air au-dessus de ce point ou encore :

$$-\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial z} = g$$

L'approximation géostrophique suppose que le terme de Coriolis équilibre le terme de gradient de pression dans les 2 équations de mouvement horizontal.

$$\begin{aligned} - 2 \Omega \sin \phi v &\simeq - \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x} \\ + 2 \Omega \sin \phi u &\simeq - \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial y} \end{aligned}$$

Sachant que $f=2\Omega \sin \phi$ est le paramètre de Coriolis, on trouve l'expression du vent géostrophique :

$$\vec{v}_g = u_g \vec{i} + v_g \vec{j}$$

avec

$$- f v_g \simeq - \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x}$$

$$+ f u_g = - \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial y}$$

ou vectoriellement :

$$\vec{V}_g = \frac{1}{f} \vec{k} \wedge \frac{\nabla P}{\rho}$$

1.1.1.2. Conservation de la masse

La conservation de la masse permet la formulation de l'équation dite de continuité. Considérons un volume V , engendré par une surface fermée S , perméable mais constant lors du mouvement de l'air. Si ρ est la masse par unité de volume, à tout instant t , la masse du fluide à l'intérieur de V est :

$$M_V(t) = \iiint_V \rho dV$$

La conservation de la masse de ce fluide exige que :

$$\frac{dM_V}{dt}(t) = 0 \tag{I.1.4}$$

où dans le système de coordonnées adopté on a :

$$\frac{dM_V(t)}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} M_V(t) + \frac{dx}{dt} \frac{\partial}{\partial x} M_V(t) + \frac{dy}{dt} \frac{\partial}{\partial y} M_V(t) + \frac{dz}{dt} \frac{\partial}{\partial z} M_V(t)$$

M_S

où M_S^0 représente ici le débit-masse net à travers la surface S engendrant le volume V.

La différentielle du débit-masse à travers un élément de surface dS est donnée par

$$dM_S = \rho \vec{v} \cdot d\vec{S} \text{ où } \vec{v} \text{ est la vitesse du volume}$$

La variation totale de $M_V(t)$ au cours du temps s'écrit : (équation I.1.4) :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\iiint_V \rho dV) + \iint_S \rho \vec{v} \cdot d\vec{S} = 0$$

où V est le volume des masses de fluide et S la surface engendrant V.

Comme V est indépendant du temps, on obtient finalement la forme intégrale de l'équation de continuité :

$$\iiint_V \frac{\partial \rho}{\partial t} dV + \iint_S \rho \vec{v} \cdot d\vec{S} = 0 \quad (I.1.5)$$

En utilisant le théorème d'Ostrogradsky

$$\iint_S \rho \vec{v} \cdot d\vec{S} = \iiint_V (\vec{\nabla} \cdot \rho \vec{v}) dV$$

L'équation (I.1.5) est équivalente à :

$$\iiint_V \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) \right) dV = 0$$

Comme V est un volume constant, c'est l'intégrant qui doit s'annuler, ainsi l'équation de continuité sous forme différentielle s'écrit :

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \operatorname{div} \vec{v} = 0 \quad (I.1.6)$$

ou

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} + \operatorname{div} \vec{v} = 0$$

I.1.1.3. Conservation de l'énergie

Le premier principe de la thermodynamique stipule que la variation de l'énergie interne d'un système est égale à la différence entre la quantité de chaleur délivrée au système et le travail effectué par celui-ci. Pour une parcelle d'air de masse unité il s'écrit :

$$\frac{dU}{dt} = \frac{\delta Q}{dt} - \frac{pdV}{dt} \quad (I.1.7)$$

où $-pdV$ est le travail des forces de pression lors d'une transformation de l'état du fluide, U est l'énergie interne, et δQ la quantité de chaleur apportée à la parcelle. On adjoint à (I.1.7) les équations de base suivantes :

Equation d'état : $p = \rho RT$

où $\rho = \frac{m}{V}$ $R = \frac{R^*}{M}$ et T est la température

avec m : masse du système (ici l'unité de masse)

V : volume occupé par la parcelle d'air de masse unité

M : masse moléculaire

R^* : $8.3143 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ est la constante universelle des gaz parfaits

R : constante spécifique du gaz.

Température potentielle

$$\theta = T \left(\frac{P_0}{P} \right)^{1 - \frac{c_V}{c_P}}$$

où c_V et c_P sont les chaleurs spécifiques, respectivement à volume et à pression constante de la masse d'air d'unité et P_0 est la pression au sol.

θ est la température qu'aurait une parcelle d'air si, suivant une transformation adiabatique, on la ramenait de l'état $\{P, T\}$ à l'état P_0 .

Sachant que $U = \int c_V T + \text{constante}$, pour les transformations réversibles, (I.1.7) peut encore s'écrire :

$$c_V \frac{dT}{Tdt} + \frac{pd\left(\frac{1}{\rho}\right)}{Tdt} = \frac{dS}{dt} \quad dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \text{où } S \text{ est l'entropie} \quad (I.1.8)$$

δQ est le taux net de réchauffement radiatif qui représente les sources extérieures dans l'équation de conservation de l'énergie représentée par (I.1.7) ou (I.1.8). Si δQ est nul, c'est à dire si l'on peut assimiler à tout moment le déplacement d'une parcelle d'air à une transformation adiabatique, la conservation de l'énergie s'écrit :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{R}{C_p} \frac{T}{P} \frac{dP}{dt} , \quad (I.1.9)$$

I.1.2. Equations primitives

On obtient un système fermé d'équations sur (u, v, w, ρ, T) , appelées équations primitives, si les approximations suivantes sont réalisées :

a) la distance r est remplacée par une distance moyenne invariable a (rayon moyen de la terre), l'atmosphère étant une fine pellicule entourant la terre,

b) le mouvement vertical est décrit par l'équilibre hydrostatique,

c) le terme de Coriolis dû à la composante horizontale du vecteur rotation terrestre est négligé,

d) les termes $\frac{uv}{a}$ et $\frac{uw}{a}$ (tableau I.1.2) sont aussi négligés.

Ces équations primitives sont dans un système de coordonnées sphériques (r, ϕ, λ) (Figure I.1.1) :

a) Les équations du mouvement horizontal

$$\frac{du}{dt} - \frac{uv}{a} \tan \phi - 2 \Omega v \sin \phi = - \frac{1}{\rho a \cos \phi} \frac{\partial P}{\partial \lambda} + F_\lambda$$

$$\frac{dv}{dt} + \frac{u^2 \tan \phi}{a} + 2 \Omega u \sin \phi = - \frac{1}{\rho a} \frac{\partial P}{\partial \phi} + F_\phi$$

b) L'approximation hydrostatique

$$\frac{\partial P}{\partial z} = - \rho g \quad (I.1.10)$$

c) L'équation de la thermodynamique

$$\frac{c_v}{T} \frac{dT}{dt} + \frac{P}{T} \frac{d\left(\frac{1}{\rho}\right)}{dt} = \frac{dS}{dt} \quad \text{avec} \quad ds = \frac{\delta Q}{T}$$

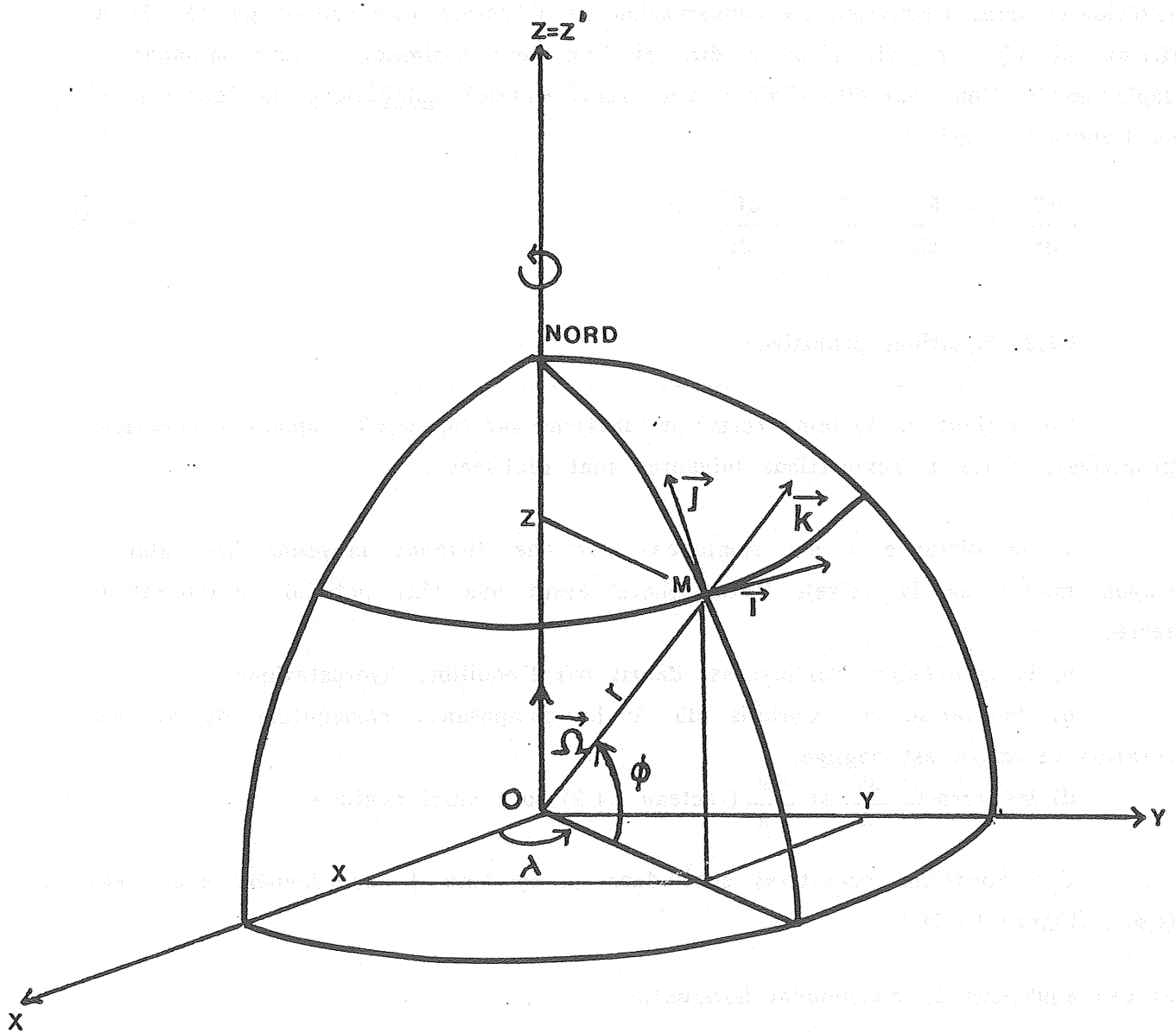


Figure I.1.1. Système de coordonnées sphériques (r, ϕ, λ) .

d) L'équation de continuité

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} + \text{div } \vec{v} = 0$$

Mais il serait plus commode de les écrire en coordonnées pression définies par : (x,y,p,t) et l'on obtient :

a) Equation vectorielle du mouvement horizontal :

$$\frac{d\vec{v}_h}{dt} = -fk\Lambda \vec{v}_h - \nabla_p \Phi + \vec{F}_f$$

b) Equation de la thermodynamique

$$\frac{dT}{dt} = \frac{R}{c_p} \frac{T}{P} \omega \text{ avec}$$

$$\omega = \frac{dP}{dt}$$

et c_p : chaleur spécifique à pression constante de l'air

c) Equation de continuité

$$\nabla_h \cdot \vec{v} + \frac{\partial \omega}{\partial P} = 0$$

d) L'approximation hydrostatique

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \ln P} = -RT \quad \text{où} \quad \partial \Phi = g \partial z$$

$$\text{avec} \quad \frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + u \frac{\partial}{\partial x} + v \frac{\partial}{\partial y} + \omega \frac{\partial}{\partial P}$$

L'atmosphère réelle étant humide, il est nécessaire d'apporter certaines corrections aux équations précédentes.

En supposant qu'on ait la vapeur d'eau (indice v) et l'air sec (indice s) en équilibre dans le mélange formant l'air humide, la pression totale s'écrit :

$$P = \rho_s R_s T + \rho_v R_v T \quad (\text{équation d'état})$$

En introduisant la notion de température virtuelle définie par :

$$T_v = \left(\frac{1 + \frac{R_v}{R_s} \cdot r}{1 + r} \right) T$$

où R_v est la constante des gaz parfaits pour la vapeur d'eau

R_S la constante des gaz parfaits pour l'air sec

$r = \frac{\rho_V}{\rho_S}$ le rapport de mélange de la vapeur d'eau

ρ_V : masse volumique de la vapeur d'eau

ρ_S : masse volumique de l'air sec

$\rho = \rho_S + \rho_V$: masse volumique de l'air humide.

L'équation d'état pour l'air humide s'écrit :

$$P = \rho R_S T_V$$

L'approximation hydrostatique b) devient :

$$b') \frac{\partial \Phi}{\partial \ln P} = - R_S T_V$$

L'équation de la thermodynamique est aussi modifiée. De façon générale elle s'écrit :

$$\frac{d}{dt} (c_p T) = \frac{1}{\rho} \frac{dP}{dt} + \frac{\delta Q}{dt}$$

où $\frac{\delta Q}{dt}$ est le terme de source et/ou de puits.

c_p est la constante spécifique à pression constante de l'air humide, elle est fonction de c_{p_S} et c_{p_V} respectivement les constantes spécifiques de l'air sec et de la vapeur d'eau.

Pour trouver son expression, considérons une parcelle d'air de volume δV et de masse unitaire qui absorbe une certaine quantité de chaleur $\delta Q'$ à pression constante. On a :

$$\delta Q' = m_S \delta Q'_S + m_V \delta Q'_V$$

où m_S : masse de l'air sec occupant le même volume δV

m_V : masse de la vapeur d'eau occupant δV

On écrit :

$$m_S = \rho_S \delta V$$

$$m_V = \rho_V \delta V$$

En définissant l'humidité spécifique de l'air :

$$q = \frac{\rho_v}{\rho} = \text{Ainsi } p = \frac{\rho_v}{\rho_s + \rho_v}$$

On en déduit que :

$$\rho_v = \rho q \text{ et } \rho_s = \rho (1-q)$$

Ainsi :

$$\delta Q' = \rho \delta V [(1-q) \delta Q'_s + q \delta Q'_v]$$

avec

$$\rho \delta V = \text{masse unité.}$$

Pour une variation élémentaire dT de la température on obtient :

$$\frac{\delta Q'}{dT} = (1-q) \frac{\delta Q'_s}{dT} + q \frac{\delta Q'_v}{dT}$$

$$\text{soit } c_p = (1-q) c_{p_s} + q c_{p_v}$$

L'équation de la thermodynamique devient :

$$\frac{d}{dt} [c_{p_s} (1 + \epsilon) T] = \frac{R_a T_v}{P} \frac{dP}{dt} + \frac{\delta Q}{dt}$$

$$\text{avec } \epsilon = \frac{c_{p_v}}{c_{p_s}} - 1$$

$$\text{Comme } T_v = (1 + \kappa q) T$$

$$\text{avec } \kappa = \frac{R_v}{R_s} - 1$$

Finalement pour l'air humide l'équation de la thermodynamique s'écrit :

$$c'_p c_{p_s} (1 + \epsilon q) \frac{dT}{dt} = \frac{R_s (1 + \kappa q) T}{P} \frac{dp}{dt} - c_{p_s} T \epsilon \frac{dq}{dt} + \frac{\delta Q}{dt}$$

I.2 LES ESPECES CHIMIQUES DANS L'ATMOSPHERE

I.2.1. Les réactions photochimiques

La stratosphère est constituée essentiellement de deux types de composés chimiques : les constituants majoritaires et les constituants minoritaires ; ces 2 catégories étant définies par l'abondance dans l'air de chacun des composés.

Les constituants majoritaires ou permanents dont les rapports de mélange restent constants avec l'altitude englobent :

- l'oxygène moléculaire : O_2 de rapport de mélange $\approx 0,209$
- l'azote : N_2 de rapport de mélange $\approx 0,78$

On rencontre aussi parmi ces constituants permanents les gaz rares. Citons : l'argon, le néon ... De tous ces constituants seul l'oxygène moléculaire participe activement aux processus photochimiques dans l'atmosphère moyenne.

Les constituants minoritaires sont constitués de composés dont le rapport de mélange est faible par rapport aux constituants majoritaires. Ces constituants interagissent entre eux par des réactions chimiques ou subissent des transformations par des processus de photolyse déclenchés par des radiations solaires.

Parmi eux, l'ozone joue un rôle important dans la chimie de l'atmosphère terrestre malgré son abondance très faible (une dizaine de ppm) par rapport aux constituants majoritaires.

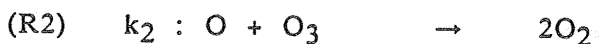
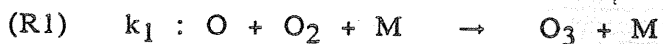
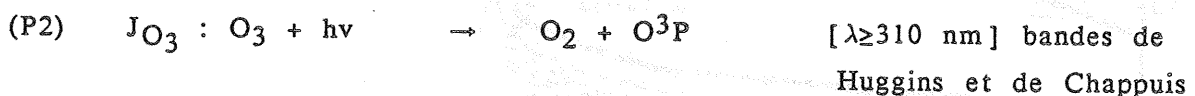
Son rapport de mélange dépend fortement de l'altitude, et possède un maximum aux environs de 25-30 km.

Il joue le rôle d'écran protecteur de l'environnement contre les rayons ultra-violets. Les macromolécules comme les protéines et les acides nucléiques sont très sensibles aux rayonnements solaires de longueurs d'onde inférieures à environ 290 nm. Si certains composés tel que l'oxygène moléculaire, filtrent les longueurs d'onde inférieures à 230 nm, l'ozone est le seul constituant capable d'absorber celles comprises entre 230-290 nm qui est l'intervalle critique.

Cette absorption d'énergie par l'ozone est suivie d'un échauffement qui intervient dans l'équilibre radiatif de la stratosphère.

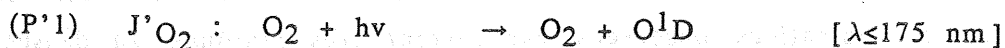
Son évolution spatiale et temporelle nécessite donc d'être suivie. Sa répartition est dictée par de nombreuses réactions photochimiques, et aussi par d'autres phénomènes dynamiques. Cette chimie contient des nombreuses espèces chimiques présentes dans l'atmosphère. Citons les composés oxygénés et hydrogénés, les oxydes d'azote, les halogènes, etc ...

La première théorie sur la formation de la couche d'ozone a été présentée par Chapman en 1930. Elle fait interagir les composés oxygénés : O_2 , O , O_3 selon un système de réactions chimiques connu sous le nom de schéma de Chapman :



ou M représente N_2 ou O_2 .

On peut ajouter d'autres réactions, qui n'influent pas dans le schéma de Chapman mais qui, nous le verrons, sont à l'origine de beaucoup de cycles de destruction de l'ozone. Il s'agit de :



Bandes de Hartley

La réaction (P'1) est la source de O^1D , mais celui-ci est rapidement converti en O^3P par R4.

Les résultats théoriques obtenus avec ce premier schéma n'expliquent pas complètement les observations. La figure I.2.1 compare des observations du profil vertical de l'ozone avec les résultats du schéma de Chapman et avec des théories plus récentes qui incluent le transport et une chimie plus élaborée.

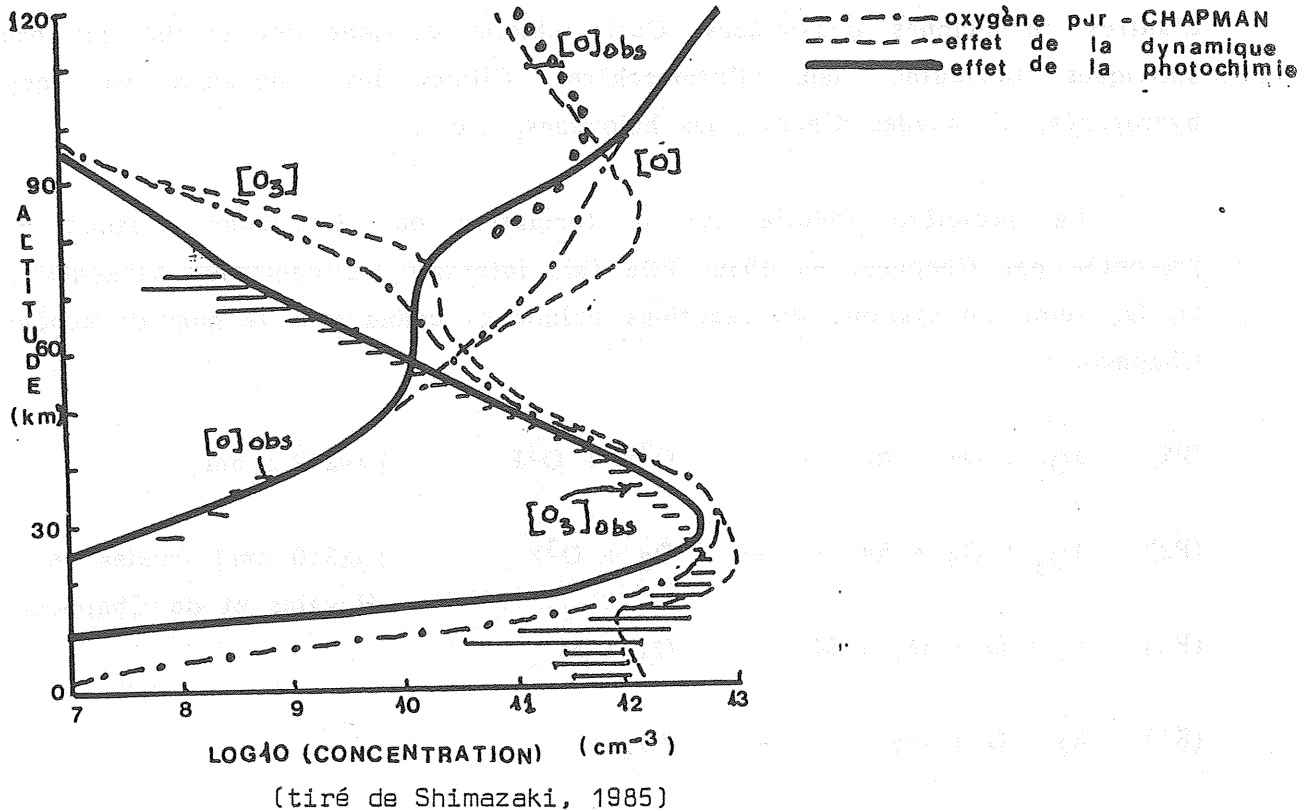
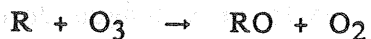


Figure I.2.1. Profils verticaux de l'oxygène atomique O et de l'ozone O_3 mesurés et calculés par la théorie de Chapman et en introduisant les HO_x , NO_x et Cl_y .

On note que la différence entre les concentrations calculées selon Chapman et les concentrations observées est surtout très marquée au dessus du niveau $z \approx 25$ km. L'introduction de l'effet de la dynamique suivant la verticale n'apporte pas d'amélioration. Au-dessous de ce niveau la chimie du schéma de Chapman ne peut à elle seule expliquer le profil observé de l'ozone. Par contre l'introduction de l'effet de la dynamique par paramétrisation réduit très largement la différence entre la concentration observée de l'ozone et les résultats du modèle correspondant dans ces deux domaines d'altitude.

De nouveaux schémas de type catalytiques s'avèrent nécessaires pour réduire ces différences.

Bates et Nicolet (1950) ont introduit la notion du cycle catalytique de destruction de l'ozone pendant lequel un composé chimique R réagit avec les composés oxygénés impairs O_3 et O :



Le bilan du composé R ne montre ni perte ni production, mais R et RO se recyclent pour reformer à tout moment le cycle catalytique précédent.

Le catalyseur R peut être l'un des constituants suivants :

H : Hydrogène atomique

OH : Hydroxyde

NO : Monoxyde d'azote

Cl : Chlore atomique

Br : Brome

Ces constituants proviennent de la photolyse des constituants sources ou de l'action sur ceux-ci, de l'atome d'oxygène dans son état excité (O^1D) créé principalement par la réaction (P^2).

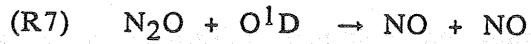
Le cycle catalytique correspondant fera intervenir les familles HO_x , NO_x , Cl_x , Br_x que nous allons maintenant définir.

Ces familles sont soit présentes naturellement dans l'atmosphère, soit d'origine anthropogénique.

La famille HO_x est constituée par H, OH, H_2O_2 . Ils proviennent essentiellement des composés H_2O , CH_4 et H_2 . La molécule H_2O trouve sa source dans la basse troposphère et peut aussi être produite dans la stratosphère par l'oxydation du méthane (Bates et Nicolet, 1965).

Le méthane qui est produit au sol (gaz des marais, troupeaux de bovins) possède une durée de vie suffisamment longue pour diffuser jusqu'à la stratosphère où soit il réagit avec les constituants O^1D , OH ou Cl, soit il est photodissocié.

La famille NO_x constituée essentiellement de N, NO, NO_2 , NO_3 , N_2O_5 et HO_2NO_2 est produite par la réaction du protoxyde d'azote N_2O avec l'atome d'oxygène à l'état excité O^1D :

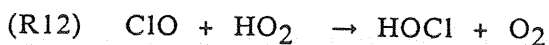
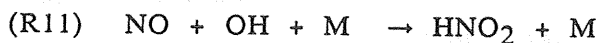
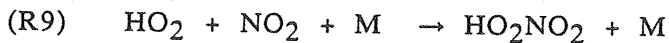


N_2O trouve sa source à la surface de la terre par l'action biologique de certaines bactéries. Il est un gaz relativement inerte et à longue durée de vie. Il diffuse ainsi facilement par les turbulences jusqu'à la stratosphère.

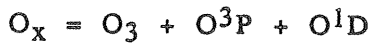
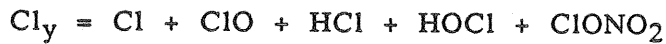
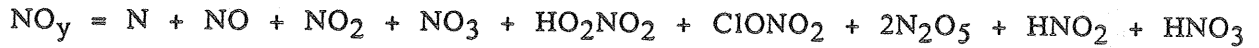
La famille Cl_x est formée par Cl, ClO, HOCl, et ClONO₂. Les sources de Cl_x sont l'acide chlorhydrique HCl et Cl_2 qui proviennent des rejets volcaniques, les gaz fréons comme les chlorofluorocarbones d'origine anthropogénique, et le NaCl à la surface des océans.

Comme les composés HCl et Cl_2 sont solubles dans l'eau, ils peuvent être éliminés dans la troposphère par la pluie. Leur durée de vie est donc relativement courte (≈ 10 jours dans la troposphère), si bien que leur diffusion jusqu'à la stratosphère est peu probable. Par contre, les CFC sont non seulement très peu solubles dans l'eau mais aussi inertes chimiquement dans la troposphère. Leur diffusion dans la stratosphère est facilitée par leur longue durée de vie (des dizaines d'années) et par les turbulences atmosphériques.

Les différents composés réagissent avec les membres de leur famille et avec d'autres composés d'une autre famille. Par exemple :



De nouveaux composés sont alors formés, d'où la définition des familles suivantes :



La table I.2.1 constitue l'ensemble des réactions chimiques importantes rencontrées dans la stratosphère, (JPL Publication, 1987).

I.2.2. Cinétique chimique. Atténuation atmosphérique. Coefficients de photodissociation

I.2.2.1. Constantes cinétiques

a) Réactions bimoléculaires

Les réactions chimiques en phase gazeuse rencontrées dans l'atmosphère sont généralement bimoléculaires. La détermination des constantes cinétiques se fait expérimentalement en laboratoire.

Pour ce type de réactions, la constante cinétique est donnée par l'expression d'Arrhénius (JPL-87).

$$k = A \exp \left\{ - \frac{E}{RT} \right\}$$

où A = le facteur d'Arrhénius

E = énergie d'activation expérimentale

T = température

R = constante des gaz parfaits

77

N2				
O2				
CO2				
H2O				
CH4				
H2				
CO				
N2O				
CF2CL2				
CFCL3				
CCL4				
CH3CCL3				
CH3CL				
O				
O1D				
O3				
OH				
HO2				
H2O2				
H				
NO				
NO2				
NO3				
N2O5				
N				
HNO3				
HO2NO2				
CLONO2				
CL				
CLO				
HCL				
HOCL				
CH3				
CH2O				
CH3O2				
CH3O				
CH3OOH				
CHO				
BR				
BRO				
BRONO2				
HBR				
CH3BR				
*HOBR				
FIN				
O2	+X	=O	+O	+X
00000000000000000000000000000000				
O3	+X	=O2	+O	+X
00000000000000000000000000000000				
O3	+X	=O2	+O1D	+X
00000000000000000000000000000000				
NO2	+X	=NO	+O	+X
00000000000000000000000000000000				
HNO3	+X	=OH	+NO2	+X
00000000000000000000000000000000				
H2O	+X	=OH	+H	+X
00000000000000000000000000000000				
H2O2	+X	=OH	+OH	+X
00000000000000000000000000000000				
NO3	+X	=NO2	+O	+X
00000000000000000000000000000000				
NO3	+X	=NO	+O2	+X
00000000000000000000000000000000				
N2O5	+X	=NO3	+NO2	+X
00000000000000000000000000000000				
HO2NO2	+X	=HO2	+NO2	+X
00000000000000000000000000000000				
HCL	+X	=CL	+H	+X
00000000000000000000000000000000				
HOCL	+X	=OH	+CL	+X
00000000000000000000000000000000				
CLO	+X	=CL	+O	+X
00000000000000000000000000000000				
CLONO2	+X	=CL	+NO3	+X
00000000000000000000000000000000				
O	+O2	MO3	+X	+
00000000000000000000000000000000				
O3	+O	=O2	+O2	+X
00000000000000000000000000000000				
O1D	+O2	=O	+O2	+X
00000000000000000000000000000000				
O1D	+H2	=OH	+H	+X
00000000000000000000000000000000				
O1D	+N2	=O	+N2	+X
00000000000000000000000000000000				
O1D	+H2O	=OH	+OH	+X
00000000000000000000000000000000				
O1D	+CH4	=OH	+CH3	+X
00000000000000000000000000000000				
H	+O2	MHO2	+X	
00000000000000000000000000000000				
H	+O3	=OH	+O2	+X
00000000000000000000000000000000				
OH	+O	=O2	+H	+X
00000000000000000000000000000000				
HO2	+O	=OH	+O2	+X
00000000000000000000000000000000				
OH	+HO2	=H2O	+O2	+X
00000000000000000000000000000000				
OH	+O3	=HO2	+O2	+X

	+	+	.6000E-33	.0000E+002300
	+	+	.8000E-11	.2060E+040000
	+	+	.3200E-10-	.0067E+040000
			.1000E-09	.0000E+000000
			.1800E-10-	.0107E+040000
			.2200E-09	.0000E+000000
+X			.1400E-09	.0000E+000000
			.5500E-31	.7500E-101600
			.1400E-09	.0470E+040000
			.2200E-10-	.0117E+040000
			.3000E-10-	.0200E+040000
			.1700E-10-	.0416E+040000
			.1600E-11	.0940E+040000

Table I.2.1.

```

00000000000000000000000000000000000000000000
OH      +OH      =H2O      +O      +X      .4200E-11 .0242E+040000
00000000000000000000000000000000000000000000
OH      +H2O2     =H2O      +HO2     +X      .3100E-11 .0187E+040000
00000000000000000000000000000000000000000000
HO2     +HO2     =H2O2     +O2      +X      .2300E-12-.0590E+040000
00000000000000000000000000000000000000000000
HO2     +O3      =OH       +O2      +O2     +X      .1400E-13 .0580E+040000
00000000000000000000000000000000000000000000
NO2     +O        =NO       +O2      +X      .9300E-11 .0000E+000000
00000000000000000000000000000000000000000000
NO2     +O        MNO3      +X      .9000E-31 .2200E-102000
00000000000000000000000000000000000000000000
NO      +O3      =NO2      +O2      +X      .1800E-11 .1370E+040000
00000000000000000000000000000000000000000000
HO2     +NO       =NO2     +OH      +X      .3700E-11-.0240E+040000
00000000000000000000000000000000000000000000
NO3     +NO       =NO2     +NO2     +X      .1300E-10-.0250E+040000
00000000000000000000000000000000000000000000
NO2     +OH      MHO3      +X      .2600E-29 .2400E-103213
00000000000000000000000000000000000000000000
HNO3    +OH      SH2O     +NO3    +X      .1300E-11-.0380E+040000
00000000000000000000000000000000000000000000
HO2NO2  +OH      =NO2     +H2O    +PRODUCTS+  .1300E-11-.0380E+040000
00000000000000000000000000000000000000000000
NO2     +HO2     MHO2NO2 +X      .2000E-30 .4200E-112720
00000000000000000000000000000000000000000000
HO2NO2  +X      MHO2     +NO2    +X      .2000E-30 .4200E-112720
0.2330E-260.1087E+05
NO2     +O3      =NO3      +O2      +X      .1200E-12 .2450E+040000
00000000000000000000000000000000000000000000
NO3     +NO2     MN2O5    +X      .2200E-29 .1500E-114305
00000000000000000000000000000000000000000000
N2O5    +X      MNO2     +NO3    +X      .2200E-29 .1500E-114305
0.1520E-260.1115E+05
CL      +O3      =CLO     +O2      +X      .2800E-10 .0257E+040000
00000000000000000000000000000000000000000000
CL      +H2      =HCL     +H       +X      .3700E-10 .2300E+040000
00000000000000000000000000000000000000000000
CL      +CH4     =HCL     +CH3    +X      .9600E-11 .1350E+040000
00000000000000000000000000000000000000000000
CL      +H2O2    =HCL     +HO2    +X      .1100E-10 .0980E+040000
00000000000000000000000000000000000000000000
CL      +HO2     =HCL     +O2      +X      .1800E-10-.0170E+040000
00000000000000000000000000000000000000000000
CL      +HO2     =OH      +CLO    +X      .4100E-10 .0450E+040000
00000000000000000000000000000000000000000000
CLO     +O        =CL      +O2      +X      .4700E-10 .0050E+040000
00000000000000000000000000000000000000000000
CLO     +NO       =NO2     +CL      +X      .6200E-11-.0294E+040000
00000000000000000000000000000000000000000000
CLO     +NO2     MCLONO2 +X      .1800E-30 .1500E-103419
00000000000000000000000000000000000000000000
CLO     +HO2     =HOCL    +O2      +X      .4600E-12-.0710E+040000
00000000000000000000000000000000000000000000
HCL     +OH      =H2O     +CL      +X      .2600E-11 .0350E+040000
00000000000000000000000000000000000000000000
HOCL    +OH      =H2O     +CLO    +X      .3000E-11 .0150E+040000
00000000000000000000000000000000000000000000
HOCL    +O        =OH      +CLO    +X      .1000E-10 .2200E+040000
00000000000000000000000000000000000000000000
CLONO2  +O        =CLO     +NO3    +X      .3000E-11 .0808E+040000
00000000000000000000000000000000000000000000
CO      +OH      SH       +PRODUCTS
00000000000000000000000000000000000000000000
CH4     +OH      =CH3     +H2O    +X      .2400E-11 .1710E+040000
00000000000000000000000000000000000000000000
HO2     +NO3     =HNO3    +O2      +X      .1000E-14 .0000E+000000
00000000000000000000000000000000000000000000
HO2     +NO3     =OH      +NO2    +O2     +X      .2000E-14 .0000E+000000
00000000000000000000000000000000000000000000
CLO     +NO3     =CL      +NO2    +O2     +X      .4000E-15 .0000E+000000
00000000000000000000000000000000000000000000
CL      +NO3     =CLO     +NO2    +X      .2700E-13 .0000E+000000
00000000000000000000000000000000000000000000
N2O     +X        =N2      +O1D    +X
00000000000000000000000000000000000000000000
CF2CL2  +X        =CL      +CL      +X
00000000000000000000000000000000000000000000
CFCL3   +X        =CL      +CL      +CL     +X
00000000000000000000000000000000000000000000
CCL4    +X        =CL      +CL      +CL     +CL    +
00000000000000000000000000000000000000000000
CH3CCL3 +X        =CL      +CL      +CL     +X
00000000000000000000000000000000000000000000
CH3CL   +X        =CL      +CH3     +X
00000000000000000000000000000000000000000000
CH3     +O2      MCH3O2  +X      .4500E-30 .1800E-112017
00000000000000000000000000000000000000000000
CH3     +O        =CH2O   +H       +X      .1100E-09 .0000E-000000
00000000000000000000000000000000000000000000
CH3O2   +NO       =CH3O   +NO2    +X      .4200E-11-.0180E+040000
00000000000000000000000000000000000000000000
CH3O2   +HO2     =CH3OOH +O2     +X      .7700E-13-.1300E+040000
00000000000000000000000000000000000000000000
CH3O2   +CH3O2  =CH3O   +CH3O   +O2     +X      .1600E-12-.0220E+040000
00000000000000000000000000000000000000000000
CH3O    +O2      =CH2O   +HO2    +X      .8400E-13 .1200E+040000
00000000000000000000000000000000000000000000
CH3OOH  +OH      =CH3O2  +H2O   +X      .1000E-10 .0000E+000000

```

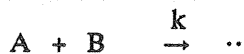
00000000000000000000000000000000					
CH2O +OH -CHO +H2O	+X			.1000E-10	.0000E+000000
00000000000000000000000000000000					
CH2O +O -CHO +OH	+X			.3000E-10	.1550E+040000
00000000000000000000000000000000					
CHO +O2 =CO +HO2	+X			.3500E-11	-.0140E+040000
00000000000000000000000000000000					
N2O +O1D =NO +NO	+X			.6700E-10	.0000E+000000
00000000000000000000000000000000					
N2O +O1D =N2 +O2	+X			.4900E-10	.0000E+000000
00000000000000000000000000000000					
CH3 +O2 =OH +CH2O	+X			.3000E-15	.0000E+000000
00000000000000000000000000000000					
CH3 +O3 =PRODUCTS+X	+X			.5400E-11	.0220E+040000
00000000000000000000000000000000					
CH2O +HO2 =H2O2 +PRODUCTS+X				.4500E-13	.0000E+000000
00000000000000000000000000000000					
CH3O2 +NO2 MCH2O +HNO3	+X			.1500E-29	.6500E-114020
00000000000000000000000000000000					
CH3OOH +X =CH3O +OH	+X				
00000000000000000000000000000000					
CH2O +X =CHO +H	+X				
00000000000000000000000000000000					
CH2O +X =CO +H2	+X				
00000000000000000000000000000000					
CH3O2 +CH3O2 =CH2O +PRODUCTS+X	+X			.1600E-12	-.0220E+040000
00000000000000000000000000000000					
CH3CL +OH =H2O +CL	+X	+X		.1800E-11	.1112E+040000
00000000000000000000000000000000					
CH3CCL3 +OH =H2O +CL	+CL	+CL		.5400E-11	.1600E+040000
00000000000000000000000000000000					
CLO +OH =CL +HO2	+X	+X		.1500E-10	.0000E+000000
00000000000000000000000000000000					
CLONO2 +OH =HOCL +NO3	+X	+X		.1200E-11	.0333E+040000
00000000000000000000000000000000					
*CH3CL +CL =HCL +HCL	+CO	+X		.3400E-10	.1260E+040000
00000000000000000000000000000000					
*CF2CL2 +O1D =CLO +CL	+X	+X		.1400E-09	.0000E+000000
00000000000000000000000000000000					
*CFCL3 +O1D =CLO +CL	+CL	+X		.2200E-09	.0000E+000000
00000000000000000000000000000000					
CH4 +X =CH3 +H	+X				
00000000000000000000000000000000					
N +O2 =NO +O	+X	+X		.4400E-11	.3220E+040000
00000000000000000000000000000000					
N +O3 =NO +O2	+X	+X		.1000E-14	.0000E+000000
00000000000000000000000000000000					
NO +X =O +N	+X				
00000000000000000000000000000000					
N +NO =O +N2	+X	+X		.3400E-10	.0000E+000000
00000000000000000000000000000000					
OH +H2 =H2O +H	+X	+X		.6100E-11	.2030E+04
00000000000000000000000000000000					
HO2 +H =OH +OH	+X	+X		.7200E-10	.0000E+000000
00000000000000000000000000000000					
N +NO2 =O +N2O	+X	+X		.3000E-11	.0000E+000000
00000000000000000000000000000000					
HO2 +H =H2 +O2	+X	+X		.0640E-10	.0000E+000000
00000000000000000000000000000000					
HO2 +H =H2O +O	+X	+X		.0160E-10	.0000E+000000
00000000000000000000000000000000					
HCL +O =OH +CL	+X	+X		.1000E-10	.3340E+040000
00000000000000000000000000000000					
CL +HNO3 =NO3 +HCL	+X	+X		.1700E-13	.0000E+000000
00000000000000000000000000000000					
CL +CH2O =CHO +HCL	+X	+X		.8200E-10	.0034E+040000
00000000000000000000000000000000					
*PRECIPITATION SCAVENGING					
00000000000000000000000000000000					
*HNO3 +X PPRODUCTS+				.2310E-05	
00000000000000000000000000000000					
HCL +X PPRODUCTS+				.2310E-05	
00000000000000000000000000000000					
H2O2 +X PPRODUCTS+				.2310E-05	
00000000000000000000000000000000					
HO2NO2 +X PPRODUCTS+				.2310E-05	
00000000000000000000000000000000					
CH2O +X PPRODUCTS+				.2310E-05	
00000000000000000000000000000000					
CH3OOH +X PPRODUCTS+				.2310E-05	
00000000000000000000000000000000					
CO2 +X =CO +O	+X				
00000000000000000000000000000000					
BR +O3 =BRO +O2	+X	+X		.1700E-10	.0800E+040000
00000000000000000000000000000000					
BRO +O =BR +O2	+X	+X		.3000E-10	.0000E+000000
00000000000000000000000000000000					
BRO +CLO =BR +CL	+O2	+X		.2900E-11	.0217E+040000
00000000000000000000000000000000					
*BRO +CLO =BR +OCLO	+X	+X		.6700E-11	.0000E+000000
00000000000000000000000000000000					
*BRO +CLO =BR +PRODUCTS+X	+X	+X		.1600E-11	.0426E+040000
00000000000000000000000000000000					
*BRO +CLO =BR +CLOO	+X	+X		.6700E-11	.0000E+000000
00000000000000000000000000000000					
BRO +NO =BR +NO2	+X	+X		.8800E-11	-.0260E+040000
00000000000000000000000000000000					
BRO +BRO =BR +BR	+O2	+X		.1400E-11	-.0150E+040000
00000000000000000000000000000000					
BRO +NO2 MBRONO2 +X	+X	+X		.5000E-30	.1000E-102010


```

000000000000000000000000000000000000
BR      +H2O      -HBR      +O2      +X      +X      .1500E-10 .0000E+000000
000000000000000000000000000000000000
HBR     +OH       -BR       +H2O     +X      +X      .1100E-10 .0000E+000000
000000000000000000000000000000000000
BRO     +X        -BR       +O       +X      +X
000000000000000000000000000000000000
BRONO2  +X       -BR       +NO3     +X      +X
000000000000000000000000000000000000
OH      +CH3BR   -BR       +CH2O   +X      +X      .6000E-12 .1020E+040000
000000000000000000000000000000000000
CH3BR   +X       -BR       +CH3    +X      +X
000000000000000000000000000000000000
HBR     +X       PPRODUCTS+      .2310E-05
000000000000000000000000000000000000
BR      +H2O2    -HBR      +HO2     +X      +X      .5000E-15 .0000E+000000
000000000000000000000000000000000000
BR      +CH2O    -HBR      +CHO     +X      +X      .1700E-10 .0800E+040000
000000000000000000000000000000000000
HBR     +O       -OH       +BR     +X      +X      .6700E-11 .1550E+040000
000000000000000000000000000000000000
*BRO    +O3      -BR       +O2     +O2     +X      +X      .1000E-11 .0000E+000000
000000000000000000000000000000000000
*BRO    +HO2     -HOBR    +O2     +X      +X      .5000E-11 .0000E+000000
000000000000000000000000000000000000
*HOBR   +X       -OH       +BR     +X      +X
000000000000000000000000000000000000
*AVANT CETTE LIGNE LES REACTIONS SONT PRETES
000000000000000000000000000000000000
*BRO    +CLO     -BRCL   +O2     +X      +X      .6700E-11 .0000E+000000
000000000000000000000000000000000000
*BR     +NO2     -PRODUCTS+X      +X      +X      .1100E-10 .0000E+000000
000000000000000000000000000000000000
*OCLO   +X       -CLO     +O       +X      +X
000000000000000000000000000000000000

```

Le taux de la réaction :



s'écrit alors

$$-\frac{dn_A}{dt} = -\frac{dn_B}{dt} = kn_A n_B$$

où n_A , n_B sont respectivement les concentrations des composés A et B, $\frac{d}{dt}$ étant la dérivée totale par rapport au temps.

b) Réactions trimoléculaires

Ces réactions font intervenir un troisième corps qui représente le majoritaire M [N_2 ou O_2] et sont du type :

$A + B \xrightleftharpoons{k} AB^* \xrightarrow{M} AB$ suivant les processus de combinaison : $A+B \rightarrow AB^*$ et de stabilisation : $AB^* + M \rightarrow AB + M$. Le majoritaire étant supposé constant avec le temps, et si k représente la constante cinétique, le taux de production de AB s'écrit :

$$\frac{dn_{AB}}{dt} = k [M] n_A n_B$$

où [M] est la concentration du majoritaire.

L'expression de k est de la forme (JPL, 1987).

$$k = k[M,T] = \left(\frac{k_0(T) [M]}{1+(k_0(T)[M]/k_\infty(T))} \right) \times \left(1 + [\log_{10} (k_0(T)[M]/k_\infty(T))]^2 \right)^{-1}$$

0.6

$$\text{avec } k_0(T) = k_0^{300} \left(\frac{T}{300} \right)^{-n} \quad \text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_\infty(T) = k_\infty^{300} \left(\frac{T}{300} \right)^{-m} \quad \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

où T est la température.

1.2.2.2. Coefficients de photodissociation

L'absorption du rayonnement solaire par certains constituants minoritaires entraîne soit leur dissociation en plusieurs molécules ou atomes, formant ainsi d'autres composés chimiques, soit leur transition à un état excité.

Rappelons que d'après la loi de Planck, un photon de longueur d'onde λ possède l'énergie $h\nu$, h étant la constante de Planck. On écrira alors la réaction d'absorption :



Le changement d'état (niveaux d'énergie) de la molécule AB dépend de l'énergie des photons qu'elle a absorbée, donc de son état excité AB*.

La figure (I.2.2) montre les différents processus envisageables suivant l'énergie que la molécule possède (d'après Wayne, 1985).

Le processus qui nous intéresse surtout dans cette étude est la photodissociation qui entraîne la production de molécules non ionisées.

La figure I.2.3 montre les altitudes de pénétration du rayonnement solaire sous "l'incidence" normale à différentes longueurs d'onde. Le domaine de longueur d'onde qui intéresse l'étude de l'atmosphère en dessous de 80 km d'altitude s'étend du Lyman α à l'infrarouge (tiré de Solomon et Brasseur, 1986).

a) Atténuation atmosphérique

Le soleil constitue la principale source d'énergie lumineuse de l'atmosphère. En pénétrant dans les couches profondes de celle-ci, les radiations solaires sont, suivant leur longueur d'onde, susceptibles d'être :

- absorbées par les constituants chimiques,
- diffusées par les molécules,
- réfractée,
- réfléchies par des couches nuageuses et par la surface terrestre (albedo),
- diffusées par les aérosols (diffusion Mie).

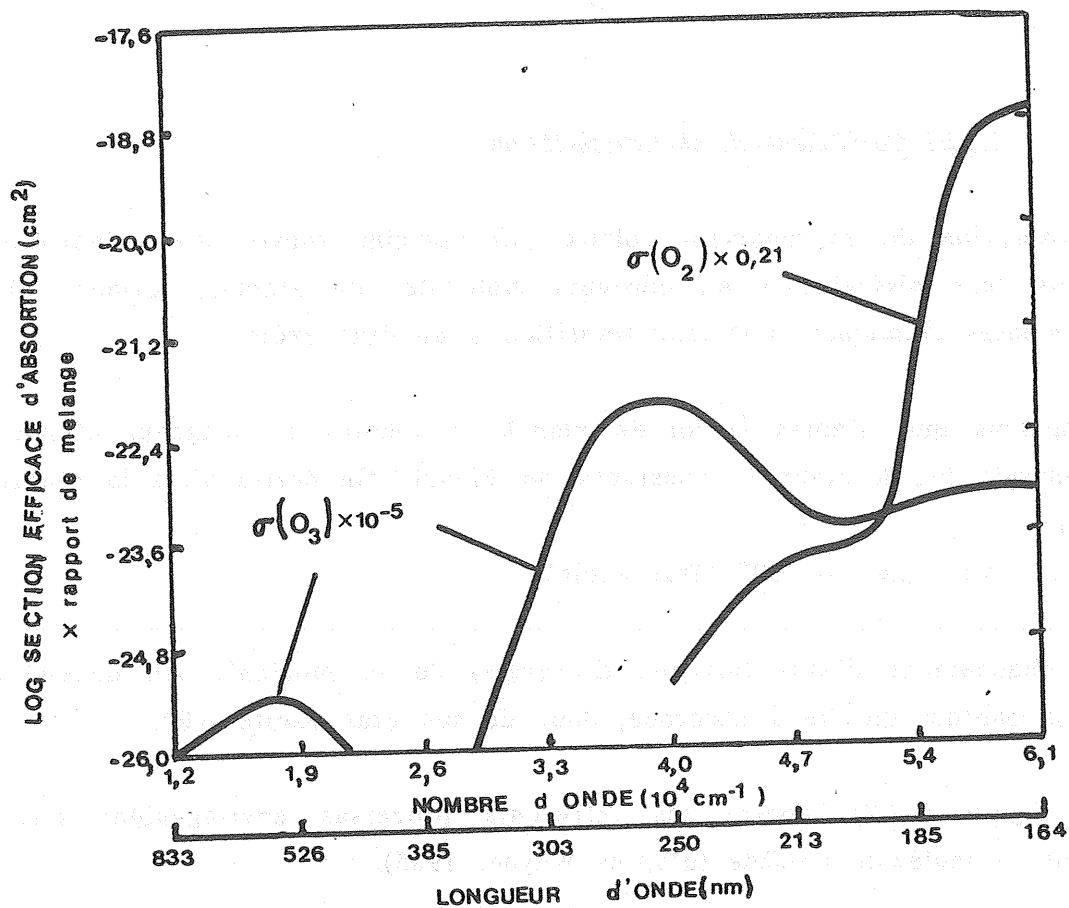


Figure I.2.6. Contributions relatives de l'ozone et de l'oxygène moléculaire dans l'absorption des radiations solaires (de longueur d'onde comprise entre 164 nm et 833 nm).

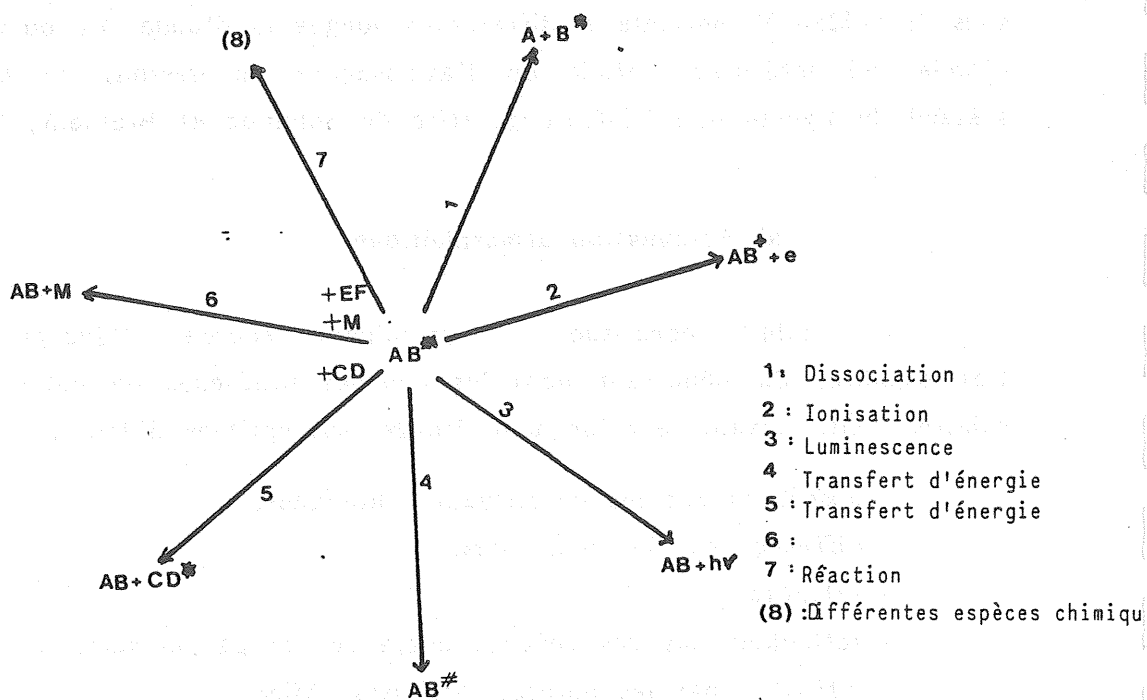


Figure I.2.2. Les différentes possibilités de changement d'état d'un corps à l'état excité (d'après Wayne, 1985).

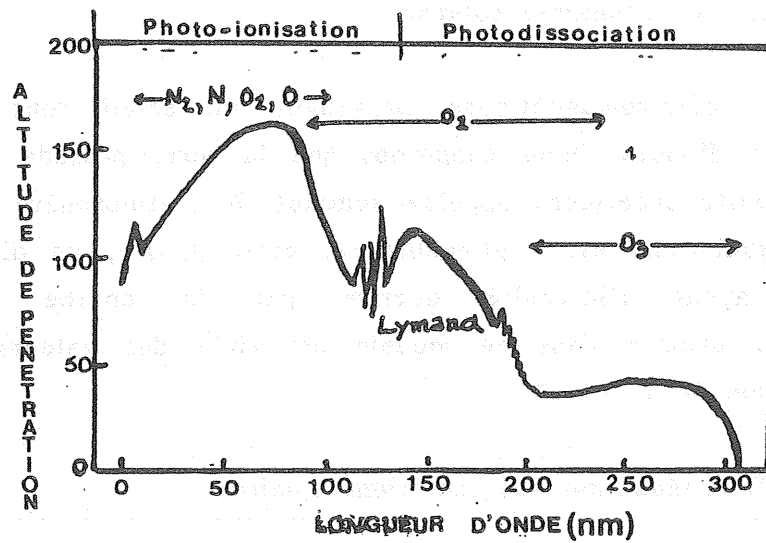


Figure I.2.3. Altitude de pénétration de la radiation solaire en fonction des longueurs d'onde. Les altitudes correspondent à une atténuation de $\frac{1}{e}$ ($e=2,718$)

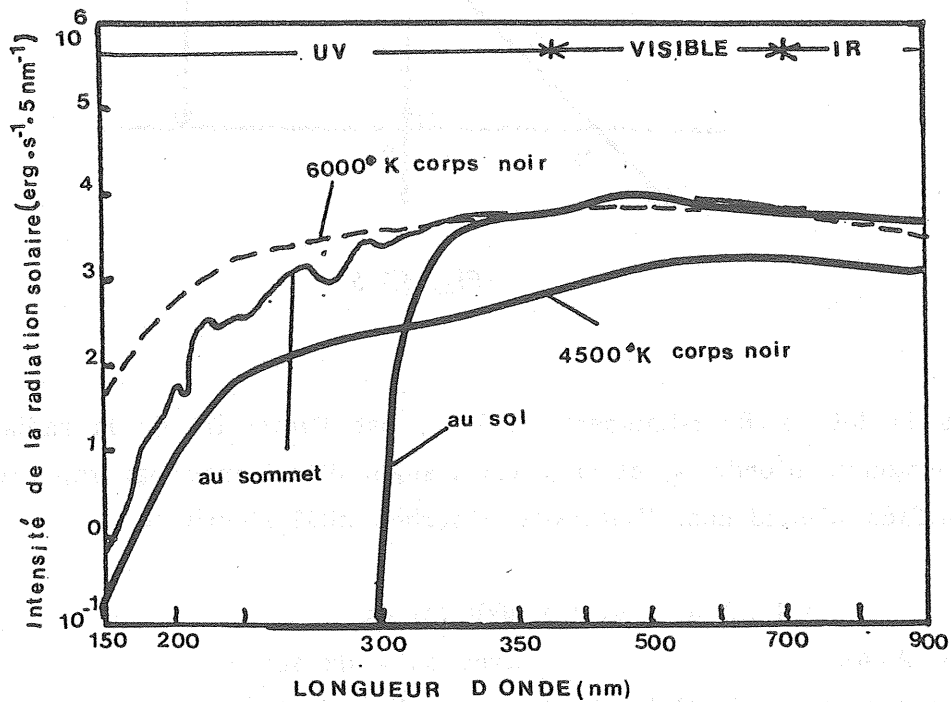


Figure I.2.4. Intensité de la radiation solaire de longueur d'onde comprise entre 150 nm et 900 nm observée au niveau du sol et au sommet de l'atmosphère.

a.1) Flux d'énergie solaire

Les ondes électromagnétiques provenant du soleil sont composées de plusieurs longueurs d'ondes. Nous supposons que la terre possède une atmosphère définie par sa limite supérieure appelée sommet de l'atmosphère au delà duquel l'extinction des radiations est négligeable. A cette limite, on dispose d'un flux brut d'énergie ayant l'intensité décrite par la courbe de la figure I.2.4. L'irradiance utilisée dans ce modèle est tirée des valeurs proposées par "Atmospheric Ozone, WMO 1986".

a.2) Atténuation des radiations solaires

Absorption : C'est un processus de conversion d'énergie provenant d'une radiation en énergie cinétique. Considérons une mince pellicule d'air d'épaisseur dz (fig. I.2.5) ne contenant qu'un seul absorbant.

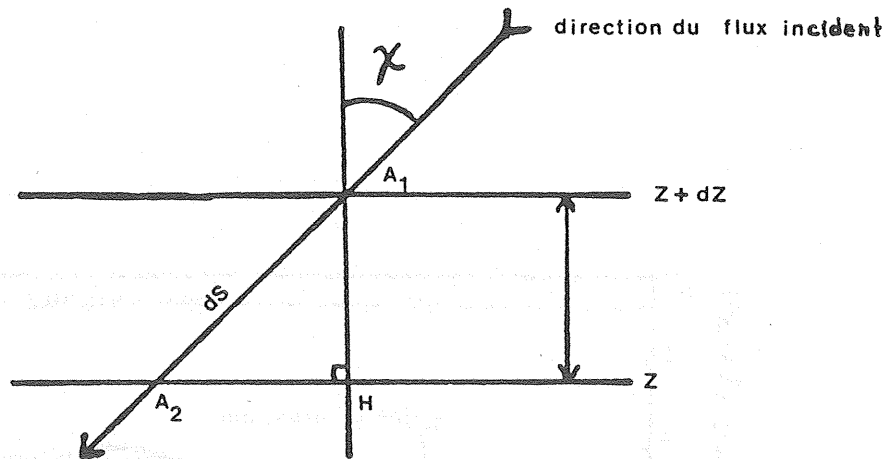


Fig. I.2.5

D'après la loi de Beer-Lambert, si $I(\lambda)$ est l'intensité de la radiation dépendant de la longueur d'onde λ , et si χ est l'angle d'incidence par rapport à la normale à la surface d'incidence, l'intensité absorbée $dI(\lambda)$ s'écrit :

$$dI(\lambda) = -\sigma_a(\lambda) n(s)I(\lambda) ds$$

où $ds = A_1 A_2$

avec $ds = dz \sec \chi$

$n(s)$ = concentration de l'absorbant (en cm^{-3}) variable le long du parcours optique s ,
 $\sigma_a(\lambda)$ = la section efficace de l'absorbant, dépendante de la longueur d'onde λ (en cm^{-2}).

Après intégration le long du parcours optique, on obtient, pour une longueur d'onde λ :

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) e^{-\int_s \sigma_a(\lambda) n(s) ds}$$

où $I_0(\lambda)$ est le flux au sommet de l'atmosphère.

La quantité

$$\tau(\lambda) = \int_s \sigma_a(\lambda) n(s) ds$$

est appelée l'épaisseur optique.

Les molécules qui constituent les principaux absorbants dans la moyenne atmosphère sont l'ozone et l'oxygène moléculaire. La figure I.2.6 montre la contribution relative de l'ozone et de l'oxygène moléculaire (les valeurs des sections efficaces de chacun des composés ont été multipliées par les contenus intégrés totaux). On remarque que O_2 absorbe les longueurs d'ondes inférieures à 242 nm, et que l'ozone absorbe non seulement dans l'Ultra-violet autour de 250 nm mais aussi dans le visible.

Par contre dans la basse stratosphère et la troposphère, il faudrait rajouter l'absorbant NO_2 . Au-delà, c'est à dire à partir des longueurs d'onde du proche Infra-rouge, les absorptions par H_2O et CO_2 dominant.

Diffusion moléculaire

La diffusion moléculaire simple ou "diffusion Rayleigh" est un processus de redistribution de l'énergie incident par les molécules dont le rapport de la taille à la longueur d'onde de la radiation incidente est faible ($\approx 1/10$). Dans ce cas, la longueur d'onde de la radiation diffusée ne change pas (processus de diffusion élastique), et la section efficace de diffusion est proportionnelle à λ^{-4} , ce qui montre l'importance des plus courtes longueurs d'onde. La première loi donnant la section efficace de diffusion a été établie par LORD RAYLEIGH pour des molécules isotropes. Elle s'écrit :

$$\sigma_R = \frac{32 \pi^3 (\mu-1)^2}{3n \lambda^4}$$

où λ est la longueur d'onde de la lumière incidente,

n est la concentration totale de la couche diffusante,

μ est l'indice de réfraction du milieu,

où ρ est le facteur de dépolarisation de la lumière latéralement.

L'étude de la polarisation de la lumière diffusée à angle droit du flux incident, a montré l'anisotropie des molécules ce qui a conduit J. Cabannes a amélioré cette loi en tenant compte du mouvement des électrons oscillants autour d'un point d'équilibre dans la molécule gazeuse. La loi de RAYLEIGH-CABANNES énonce, que compte-tenu de l'anisotropie des molécules, la section efficace de diffusion moléculaire s'écrit :

$$\sigma_R = \frac{8\pi^3}{3\lambda^4} \frac{(\mu^2-1)^2}{n} f(\rho)$$

avec
$$f(\rho) = \frac{6+3\rho}{6-7\rho}$$

Par diffusion, l'intensité de la radiation incidente subit une atténuation :

$$d I(\lambda) = -\sigma_R n_M(s) I(\lambda) ds$$

L'épaisseur optique est définie par :

$$\tau_R(\lambda, s) = \int_s^\infty \sigma_R(\lambda) n_M(s) ds$$

où $n_M(s)$ est la concentration du majoritaire M et $\sigma_R(\lambda)$ est la section efficace de Rayleigh.

b) Coefficients de photodissociation

Le coefficient de photodissociation est défini comme le taux de dissociation par molécule pour le constituant d'indice i tel que :

$$J_i = - \frac{1}{[n_i]} \frac{dn_i}{dt}$$

$$J_i = \int_0^\infty \eta_i(\lambda) \sigma_i(\lambda) I_\infty(\lambda) e^{-\tau_a - \tau_R} d\lambda$$

où τ_a est l'épaisseur optique pour les principaux absorbants qui s'écrit :

$$\tau_a(\lambda) = \int_s^\infty \sigma_{O_2}(\lambda) n_{O_2}(s) ds + \int_s^\infty \sigma_{O_3}(\lambda) n_{O_3}(s) ds + \int_s^\infty \sigma_{NO_2}(\lambda) n_{NO_2}(s) ds,$$

$\tau_R(\lambda)$ est l'épaisseur optique de diffusion Rayleigh, $I_\infty(\lambda)$ est l'intensité de la radiation incidente au sommet de l'atmosphère, et le rendement η_i est l'efficacité quantique du constituant, d'indice i définie par :

$$\eta_i = \frac{\text{nombre de particules produites par seconde}}{\text{nombre de photons absorbés par seconde}}$$

c) Quelques approximations

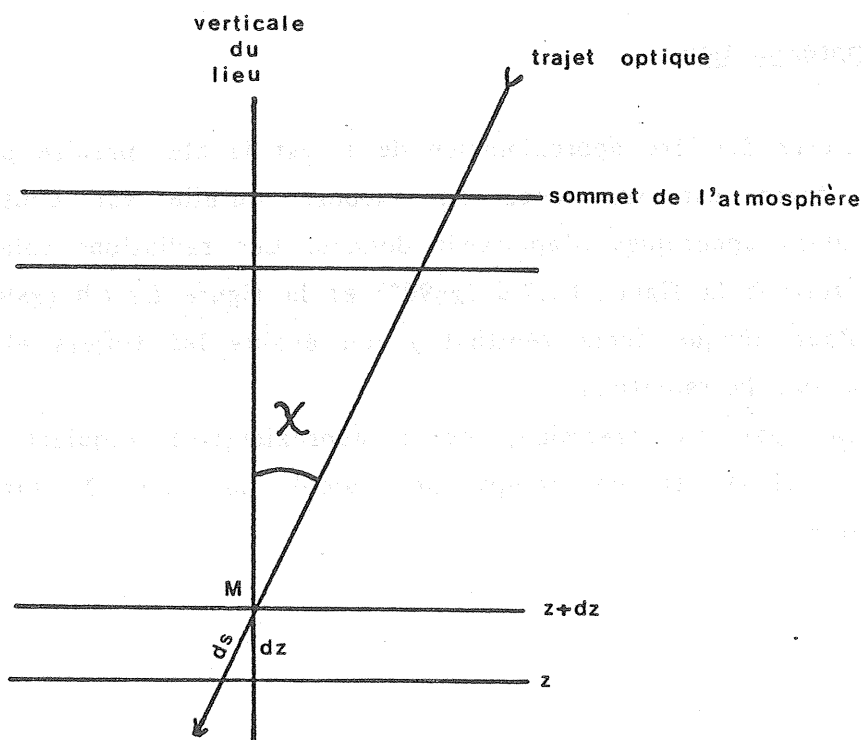
Chaque épaisseur optique s'écrit :

$$\tau_i(\lambda, s) = \int_s^\infty \sigma_i(\lambda) n_i(s) ds$$

L'infini correspond en réalité au sommet de l'atmosphère. La radiation incidente au sommet de l'atmosphère traverse des couches de l'atmosphère pour aboutir au niveau z suivant le trajet optique défini par la variable s .

lère approximation : Atmosphère plane

L'atmosphère est supposée plane et divisée en plusieurs couches d'épaisseur égale :



dans ce cas

$$ds = dz \sec \chi$$

$$\text{et } \tau_i(\lambda, s) = \tau_i(\lambda, \chi) = \sec \chi \int_z^\infty \sigma_i(\lambda) n_i(z) dz$$

Cette intégrale est évaluée par sommation en se fixant la limite supérieure et en connaissant le profil de l'absorbant d'indice i .

On peut aussi admettre que l'absorbant possède un profil exponentiel avec une hauteur de référence moyenne H_i , dans ce cas :

$$n_i(z) = n_i(0) e^{-\frac{z}{H_i}}$$

$$\text{et } \tau_i = \sec \chi \sigma_i n_0 H_i e^{-\frac{z}{H_i}}$$

Le calcul est ainsi immédiat.

2ème approximation

Quand l'angle χ appelé angle zénithal dépasse 75° (lever ou coucher du soleil) le rayon de courbure de la terre ne peut plus être négligée. On peut alors remplacer $\sec \chi$ par une fonction dite fonction de Chapman notée $Ch(\chi)$ à condition que la concentration de l'absorbant soit une fonction exponentielle de l'altitude (voir par exemple Brasseur et Solomon, 1986).

3ème approximation

Cette dernière approximation de τ_i est la plus précise puisque on considère que la terre est sphérique, on suppose qu'elle est constituée de couches concentriques sphériques d'épaisseur donnée. Les radiations solaires traversent des couches suivant la figure I.2.7.a ($\chi \leq 90^\circ$) et la figure I.2.7.b ($\chi > 90^\circ$).

Pour chaque angle zénithal χ , on évalue les trajets élémentaires optiques parcourus par la radiation.

De par sa précision, cette approximation requiert beaucoup plus de mémoire-machine et de temps de calcul que les 2 autres approximations précédentes.

Calcul des trajets optiques dans l'approximation sphérique

Rappelons que l'angle formé par la verticale du lieu et le chemin d'un rayon lumineux aboutissant en un point M_i d'altitude z_i est l'angle zénithal χ .

L'approximation sphérique consiste à diviser toute l'atmosphère en plusieurs couches de même épaisseur h ($h=z_i-z_{i-1}$) et délimitées par des sphères de même centre 0 qui est le centre de la terre.

Supposons que $\chi \leq 90^\circ$ (figure I.2.7.a) et posons R comme rayon de la terre. Sur un trajet optique aboutissant au point M_i , calculons les trajets élémentaires définis par l'intersection de la droite du trajet et les diverses sphères. Ils sont définis par :

$$x_{i1} = M_i A_{i1}$$

$$x_{i2} = M_i A_{i2}$$

.

.

.

$$x_{ij} = M_i A_{ij}$$

.

.

.

$$x_{iN} = M_i A_{iN}$$

où x_{iN} est le dernier trajet élémentaire aboutissant au sommet de l'atmosphère.

On obtient ainsi :

$$a) \quad H_i A_{i1}^2 = OA_{i1}^2 - OH_i^2$$

$$H_i A_{i1} = \{(R+z_i+h)^2 - (R+z_i)^2 \sin^2 \chi\}^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{et } x_{i1} = H_i A_{i1} - H_i M_i$$

$$x_{i1} = \{(R+z_i+h)^2 - (R+z_i)^2 \sin^2 \chi\}^{\frac{1}{2}} - (R+z_i) \cos \chi$$

$$b) H_i A_{i2}^2 = OA_{i2}^2 - OH_i^2$$

$$H_i A_{i2}^2 = \{(R+z_i+2h)^2 - (R+z_i)^2 \sin^2 \chi\} \frac{1}{2}$$

$$x_{i2} = H_i A_{i2} - H_i A_{i1}$$

$$x_{i2} = \{(R+z_i+2h)^2 - (R+z_i)^2 \sin^2 \chi\} \frac{1}{2} - \{(R+z_i+h)^2 - (R+z_i)^2 \sin^2 \chi\} \frac{1}{2}$$

Par généralisation on obtient le trajet élémentaire x_{ij} tel que :

$$x_{ij} = \{(R+z_i+jh)^2 - (R+z_i)^2 \sin^2 \chi\} \frac{1}{2} - \{(R+z_i+(j-1)h)^2 - (R+z_i)^2 \sin^2 \chi\} \frac{1}{2} \quad (A)$$

Pour un calcul vectoriel, il serait plus avantageux de développer les divers termes au 2ème membre, tel que pour tout $j \geq 1$:

$$x_{ij} = \{Z_i^2 + jY_i + j^2K\} \frac{1}{2} - \{Z_i^2 + (j-1)Y_i + K(j-1)^2\} \frac{1}{2}$$

où

$$Z_i = (R+z_i) \cos \chi$$

$$Y_i = 2h(R+z_i)$$

$$K = h^2$$

Si N est le nombre total de trajets élémentaires pour une altitude z_i on obtient, pour $i := 1, IHMAX$ $j := 1, N - (i-1)$:

les éléments d'une matrice $X = \{x_{ij}\}$ de forme :

$$X = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & \dots & \dots & x_{1,N-1} & x_{1N} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & \dots & \dots & x_{2,N-1} & 0 \\ \vdots & \vdots & & & & \vdots & \\ \vdots & \vdots & & & & \vdots & \\ x_{IHMAX-1,1} & x_{IHMAX-1,2} & & & & [0] & \\ x_{IHMAX,1} & 0 & & & & & \end{pmatrix}$$

Une permutation circulaire totale des colonnes de X aboutit à une matrice triangulaire supérieure :

$$\tilde{X} = \begin{pmatrix} x_{1N} & x_{1,N-1} & \dots & x_{12} & x_{11} \\ 0 & x_{2,N-1} & \dots & x_{22} & x_{21} \\ & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ & & & \vdots & \vdots \\ & [0] & \dots & x_{IHMAX-1,2} & x_{IHMAX-1,1} \\ & & & & x_{IHMAX,1} \end{pmatrix}$$

Le calcul de tous les trajets optiques élémentaires pour toutes les altitudes recevant un rayon lumineux se base sur les calculs des éléments de \tilde{X} . Au lieu d'évaluer l'expression (A) une par une ou par récurrence, on détermine \tilde{X} en se basant sur des calculs matriciels vectoriels.

Pour $\chi > 90^\circ$ (figure I.2.7.b), on retrouve typiquement les mêmes expressions (à des différences d'indice près) et :

$$x_{ij} = A_{ij} - A_{i,j-1} \quad ; \quad j = 1,2, \dots \quad ; \quad i = 1,2, \dots \quad ; \quad IHMAX.$$

en prenant comme origine des calculs non le point M_i mais H_i point d'intersection du trajet optique à la droite passant par le centre de la terre et perpendiculaire au trajet. Par raison de symétrie (axiale), on en déduit tous les trajets élémentaires aboutissant jusqu'au point M_i .

Cette méthode nous a permis de diminuer très largement le temps de calcul par rapport à des calculs scalaires récurrents se basant sur l'expression (A).

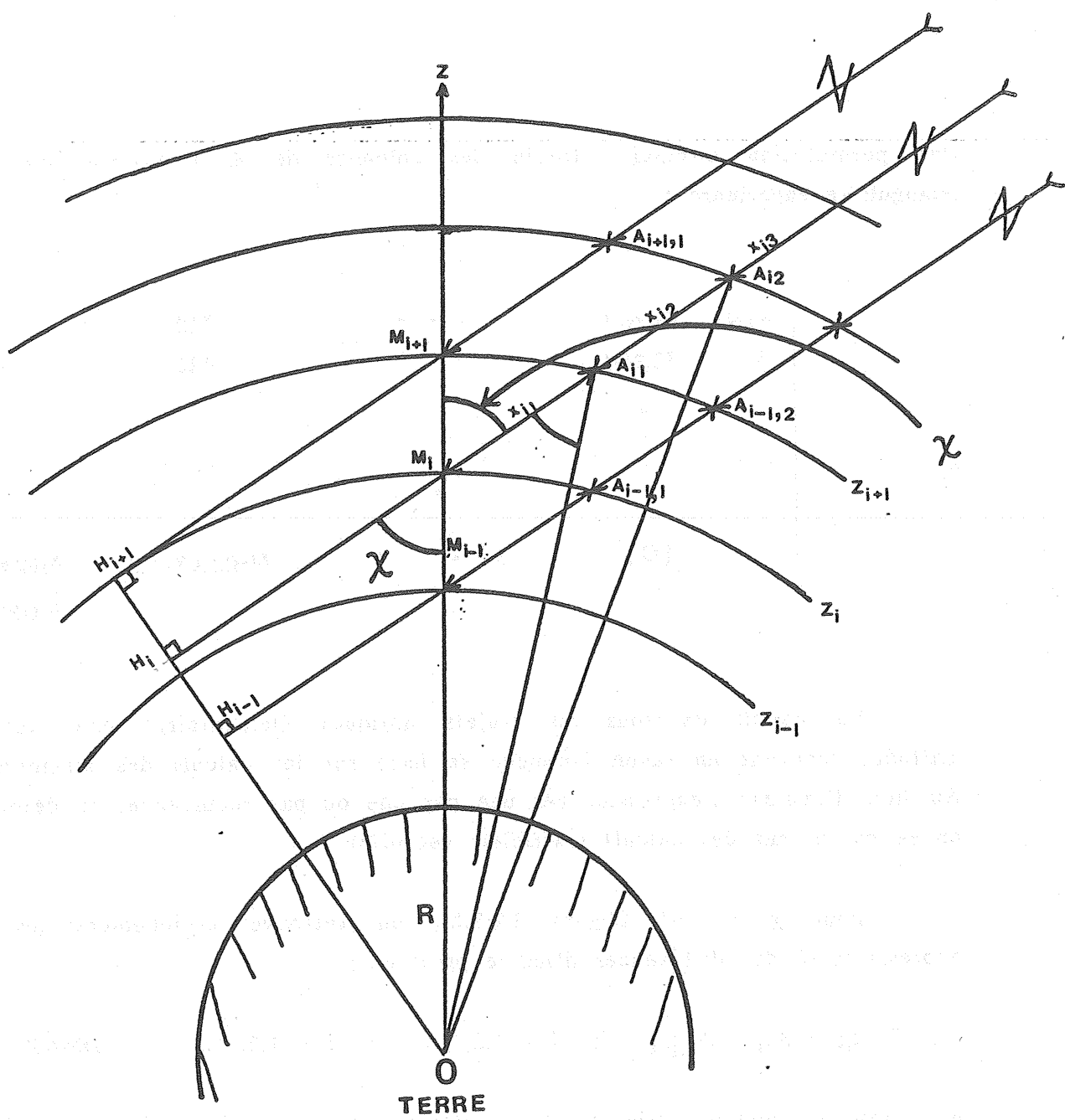


Figure I.2.7a Trajets optiques pour $\chi \ll 90^\circ$.

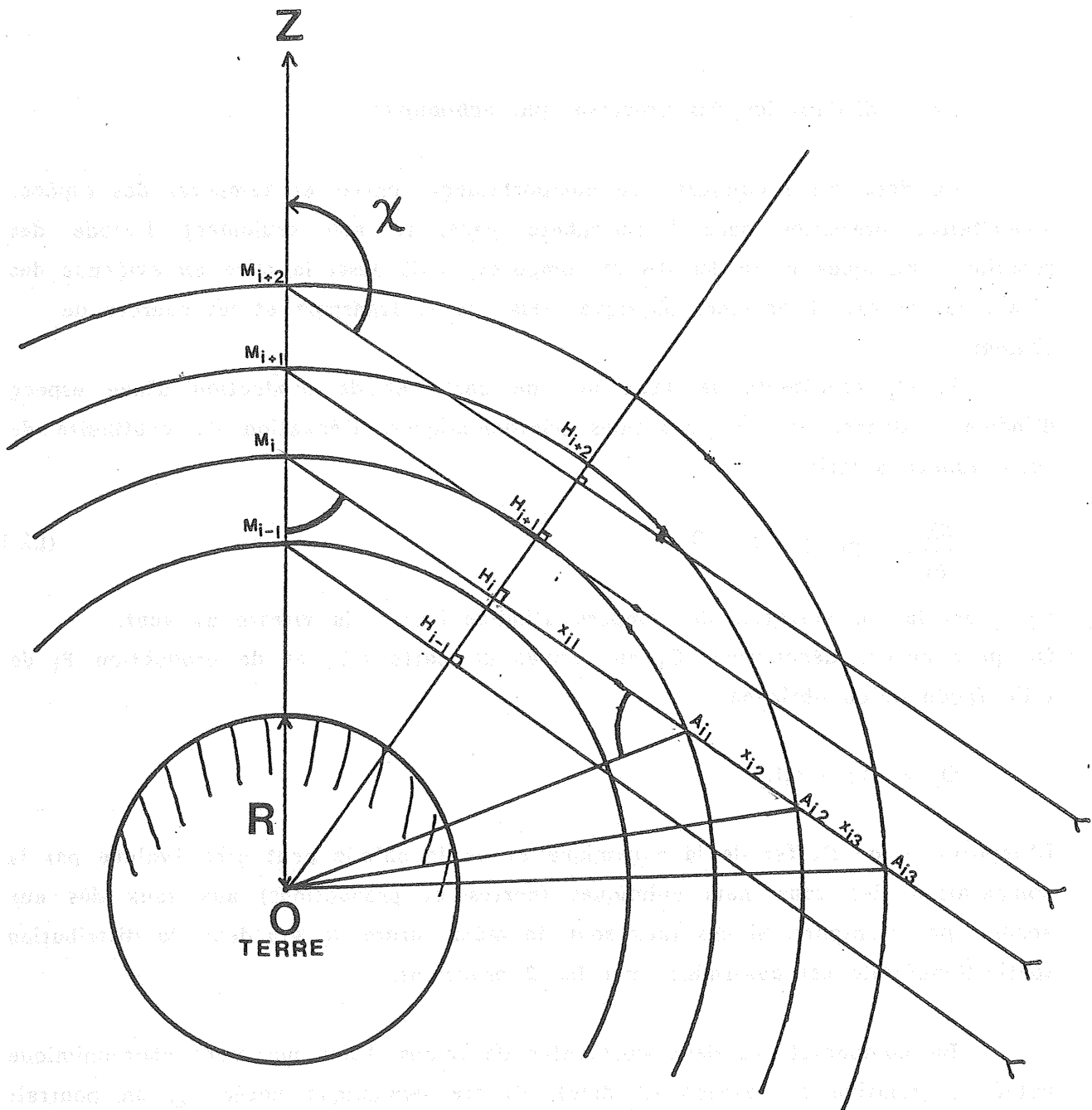


Figure I.2.7b. Trajets optiques pour $X > 90^\circ$.

I.2.3. Modélisation des processus photochimiques

La description complète du comportement spatial et temporel des espèces minoritaires présentes dans l'atmosphère nécessite non seulement l'étude des réactions chimiques entre les divers composés, mais aussi la mise en évidence des effets des autres phénomènes physiques tels que le transport et les sources de chaleur.

Si Q_i représente le taux net de perte et de production d'une espèce d'indice i donnée dû aux réactions photochimiques, l'équation de continuité de cette espèce s'écrit :

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \text{div} (n_i \vec{v}) = Q_i \quad (I.2.1)$$

où n_i est la concentration du composé d'indice i et \vec{v} la vitesse du vent.

On peut encore décomposer Q_i en termes de perte $n_i L_i$ et de production P_i de telle façon qu'on obtienne :

$$Q_i = P_i - n_i L_i$$

L'importance de l'effet de la dynamique et de la chimie peut être évaluée par la comparaison des taux nets chimiques (pertes et productions) aux taux dûs aux apports par transport. Si ces taux sont de même ordre de grandeur, la distribution spatio-temporelle est déterminée par les 2 processus.

En comparant les deux constantes de temps, l'une purement photochimique notée τ_i (relative à l'espèce d'indice), l'autre dynamique notée τ_D on pourrait ainsi analyser la prépondérance de chaque processus. On définit la constante τ_i par :

$$(\tau_i)^{-1} = \frac{1}{n_i} \left(\frac{dn_i}{dt} \right) \quad \text{chimie seulement}$$

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

L'estimation de τ_D dans le cas général est plus complexe mais pour simplifier, en prenant la direction verticale comme exemple, on peut définir τ_{Dv} par :

$$\tau_{Dv} = \frac{H^2}{K_z}$$

où K_z est le coefficient de diffusion turbulente et H est la hauteur de référence moyenne de l'atmosphère. Citons les 3 cas suivants :

a) $\tau_i \lll \tau_D$ les processus chimiques dominent les processus dynamiques et on peut admettre que l'espèce est en équilibre photochimique,

b) $\tau_i \approx \tau_D$ (il y a compétition entre la dynamique et la chimie) les effets sont du même ordre de grandeur.

c) $\tau_i \gg \tau_D$: les processus dynamiques agissent sur l'espèce de telle façon à ce qu'elle, soit bien mélangée et que plus aucun gradient de rapport de mélange n'existe.

La notion de constante de temps ou durée de vie photochimique pour un composé quelconque d'indice i est donc très importante dans l'étude des effets des 2 processus sur le comportement du composé. Prenons l'exemple d'un modèle diffusif à une dimension suivant la verticale d'un lieu donné. Dans le cas a) précédent, on pourrait supposer que la photochimie a un effet plus rapide et que les effets directs du transport turbulent peuvent être négligés.

Cette notion de durée de vie peut s'appliquer aussi bien aux espèces individuelles qu'à un groupe de composés formant un système appelé famille.

La figure I.2.8 montre les variations avec l'altitude des durées de vie photochimiques des composés azotés et de la famille NO_x des composés azotés tel que : $\text{NO}_x = \text{N} + \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{NO}_3 + 2\text{N}_2\text{O}_5 + \text{HO}_2\text{NO}_2$.

Elle montre aussi la variation des constantes de temps dynamique (dus aux vents moyens) suivant les 3 directions : zonale, méridionale et verticale et celle liée à la diffusion turbulente verticale (τ_D). On remarque que dans la moyenne et haute stratosphère pour tous les composés individuels représentés ici :

$$\tau_i \ll \tau_D$$

Pour ceux-ci, considérer que seule la photochimie intervient dans ce domaine d'altitude, constitue une première approche possible de l'étude du comportement de ces constituants minoritaires. Les modèles basés sur cette approche constituent un outil très important dans plusieurs domaines d'étude, citons par exemple :

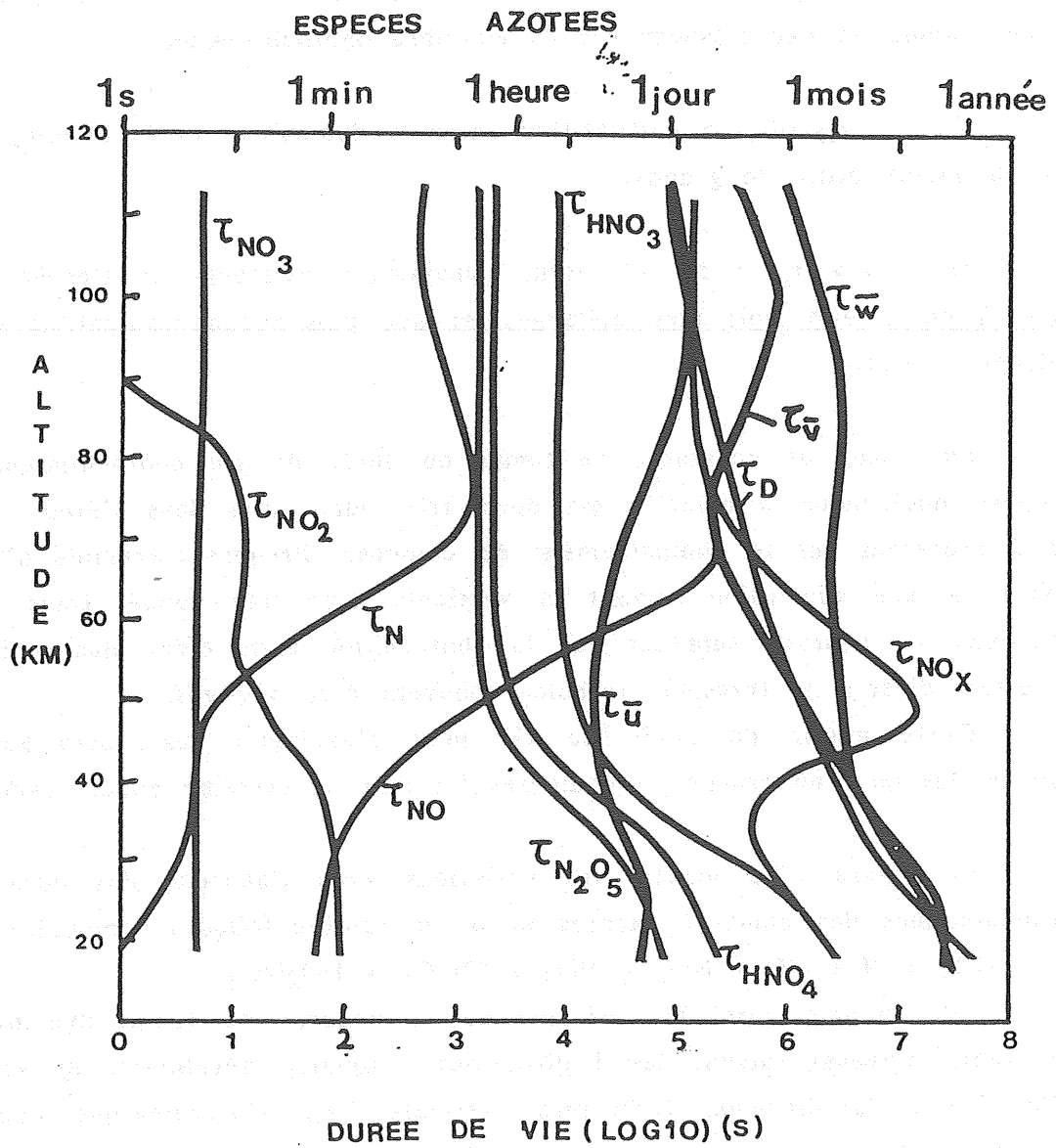


Figure I.2.8. Durées de vie photochimiques de quelques composés azotés et constants temps dynamiques en fonction de l'altitude.

- l'analyse de l'importance de nouvelles réactions chimiques sur des composés à faible constante de temps photochimique.

- l'étude des variations diurnes des constituants minoritaires par satellite : de telles études ont été effectuées par exemple par Natarajan et al., (1986) et Roscoe et al., (1986).

- l'influence du modèle de flux crépusculaire choisi sur les variations diurnes des constituants minoritaires.

Ces modèles sont appelés "Modèles de boîte" ou modèles à zéro dimension étant donné qu'aucune contribution du transport n'y est considérée.

Par ailleurs, sur la figure I.2.8, on constate dans la très basse atmosphère que τ_i est de l'ordre de τ_D pour le composé HNO_3 et pour la famille NO_x . Dans ce cas, le transport ne peut en aucun cas être négligé, et son effet sera traité simultanément avec celui de la chimie.

La représentation la plus réaliste de tous ces processus (radiatif, dynamique, et photochimique) est la simulation à 3 dimensions.

Le système d'équations I.1.10 auquel on adjoint (I.2.1) sera résolu en chaque point du domaine spectral, pour chaque espèce chimique d'indice i . L'intégration se fera sur un intervalle de temps choisi suivant la nature du phénomène à étudier.

L'utilisation de façon complète de tels modèles s'avère encore difficile à l'heure actuelle étant donné la limitation en capacité de mémoire-machine et surtout la limitation en temps de calcul.

En effet, tous les phénomènes physiques ou chimiques (voir par exemple le tableau I.1.1) ne pourront pas être simulés simultanément. La présence de processus à très faible échelle de longueur (ou de temps) dans un modèle de circulation générale ayant pour but de décrire le mouvement à l'échelle planétaire dans l'atmosphère, compliquera le modèle ; ces phénomènes nécessitent en effet une résolution spectrale beaucoup plus faible, ce qui implique une augmentation de la mémoire-machine requise.

Pour ces raisons, plusieurs approches plus simples ont été suivies, durant les dernières années, par les modélistes pour résoudre le problème de la compréhension du comportement des constituants minoritaires. Tuck (1979) a comparé, en analysant les erreurs induites, les 3 types de modèles aéronomiques utilisés pour représenter les composés minoritaires de la stratosphère :

- les modèles à 1 dimension, où les grandeurs physiques sont moyennées sur les longitudes et les latitudes, et où le transport suivant la verticale est paramétrisé par des coefficients (de diffusion turbulente),

- les modèles à 2 dimensions qui moyennent toutes les équations sur les longitudes, les variables ne dépendant plus dans ce cas que de la latitude et de l'altitude,

- les modèles à 3 dimensions du type "circulation générale" qui résolvent toutes les équations du système I.1.10. Outre le transport, ces modèles tiennent compte de plusieurs phénomènes physiques tels que le transfert radiatif, les couplages de surface (océan-atmosphère, par exemple), les phénomènes de convection, etc ... mais jusqu'à l'heure actuelle, la chimie y reste très simplifiée, voire inexistante.

Tuck, 1979 en avait conclu que les approximations des moyennes zonales hemisphériques et globales dans les modèles à une et à deux dimensions sont entachées d'erreurs non négligeables. Dans ces modèles on approxime la moyenne quelconque :

$$\overline{k(A)(B)} \quad \text{par} \quad \overline{k(A)} \overline{(B)}$$

en négligeant les termes contenant les fluctuations respectives :

$$A' = (A) - \overline{(A)} \quad \text{et} \quad B' = (B) - \overline{(B)}$$

D'après Tuck, 1979, ces erreurs surtout plus importantes dans les jet-stream et à la tropopause vont entacher tous les résultats numériques.

Ces types d'erreurs ne sont pas par contre retrouvés dans les modèles à 3 dimensions.

Dans la suite de ce chapitre, nous décrivons sommairement cette dernière catégorie de modèles, et nous présenterons notre approche du couplage entre modèles photochimiques et modèles de circulation générale.

I.3. MODELES TRIDIMENSIONNELS DE CIRCULATION GENERALE

En météorologie, les modèles de circulation générale ont pour but d'étudier le climat, de décrire les champs de certaines grandeurs (par exemple : température, vents, etc ...) moyennés sur une échelle de temps suffisamment longue pour que certains phénomènes isolés ayant un caractère à variations aléatoires soient filtrés, et pour que le flux résultant soit une bonne représentation des processus périodiques influant sur la circulation générale (ex : les ondes). De tels modèles ont fait leur apparition depuis longtemps, et ont été améliorés par la suite. Bien que des résultats satisfaisants aient été obtenus, leur application aux problèmes aéronomiques est loin d'être entièrement réalisable.

On rencontre 2 types de ces modèles classés suivant les approximations adoptées dans la résolution du système d'équations que forment l'équation du mouvement, l'équation de la conservation de la masse, l'équation thermodynamique et l'équation de la vapeur d'eau.

La première catégorie est appelée modèle quasi-géostrophique dans lequel le réchauffement diabatique et les dissipations par friction ne sont pas pris en compte. De tels modèles peuvent être utilisés à l'échelle synoptique en supposant que le mouvement adiabatique est conservatif (sans perte d'énergie cinétique par frottement). Par contre, des erreurs non négligeables apparaissent lorsqu'ils sont utilisés pour simuler la circulation générale. En effet, d'après G. Hadley, les mouvements dans l'atmosphère résultent d'une convection thermique due à la dissymétrie de la répartition de l'énergie solaire du pôle à l'Equateur. Par conséquent, le flux moyen résulte de la compétition entre sources d'énergie et puits d'énergie, c'est à dire du réchauffement diabatique et de la dissipation par frottement.

Ainsi, par souci d'amélioration, les modèles à équations primitives ont été développés. Cette fois-ci, ils incluent les sources et puits d'énergie. Le flux solaire au sommet de l'atmosphère varie spatialement et saisonnièrement. Les termes radiatifs incluent toutes les sources et puits (CO₂, ozone, nuages convectifs). Certaines ondes comme les ondes de gravité ayant des effets importants dans la stratosphère et trouvant leur origine dans la troposphère ne sont pas filtrées. D'autres ondes qui sont "nuisibles" aux modèles telles que les ondes sonores, sont automatiquement filtrés par approximation hydrostatique. Une forme globale du relief générateur des ondes planétaires est adoptée. En résumé on a le choix d'inclure ou de filtrer certains processus physiques selon qu'ils soient utiles ou non dans l'étude de la circulation générale.

Toutes les grandeurs physiques sont bien simulées et concordent avec les champs globaux observés, même si la simulation de certaines d'entre elles, comme le champ de température, pose quelques problèmes au niveau de la stratosphère en hiver polaire. La figure I.3.1a montre un exemple de la distribution latitude-pression de la température calculée par le modèle de CG de la Météorologie Nationale Française (Cariolle et Déqué, 1984) et la figure I.3.1b montre la même répartition mais observée (d'après J.F. Louis, 1974).

Si ces modèles météorologiques constituent actuellement un outil essentiel pour la prévision à l'échelle planétaire des champs globaux, par le fait qu'ils offrent la meilleure représentation de l'atmosphère, le problème de leur application en aéronomie évoqué précédemment reste une difficulté majeure. En effet, une chimie complète jointe aux équations primitives nécessite un très grand nombre d'opérations et de place mémoire. Par conséquent, certains chercheurs ont simplifié leur schéma photochimique. Ainsi, on rencontre des modèles calculant la distribution de certains composés à longue durée de vie photochimique comme par exemple le protoxyde d'azote (N_2O) et l'ozone (O_3). Citons le travail de Levy et al., (1979) sur N_2O , et celui de Schlesinger et Mintz (1979) dans lesquels l'ozone évolue avec une chimie très simplifiée.

Mahlman et al. (1980), et Grose et al. (1984) ont aussi utilisé des modèles de circulation générale aux équations primitives en adoptant une méthode dite "off-line" consistant à utiliser les champs de vents et de température calculés par le modèle dynamique dans un autre modèle indépendant de ce dernier. Le traceur étudié (O_3 par exemple) est passif et n'a aucun effet sur la dynamique du 1er modèle.

Dans le modèle off line qui étudie l'évolution du traceur, on simule en 3 dimensions les moyennes temporelles des champs de variables sur une période compatible avec les phénomènes étudiés dans la circulation générale. Mahlman et al. (1980) ont supposé que les phénomènes dont la période est inférieure à 6 heures peuvent être filtrés dans un MCG.

Cette méthode permet l'étude d'une chimie plus complète, malgré quelques problèmes de stockage d'informations provenant de la dynamique (Mahlman et al. 1978). Ils ont pu simuler l'évolution de groupes d'espèces chimiques notées : O_x , NO_y , Cl_y (on verra leur définition dans le chapitre suivant) et de HNO_3 .

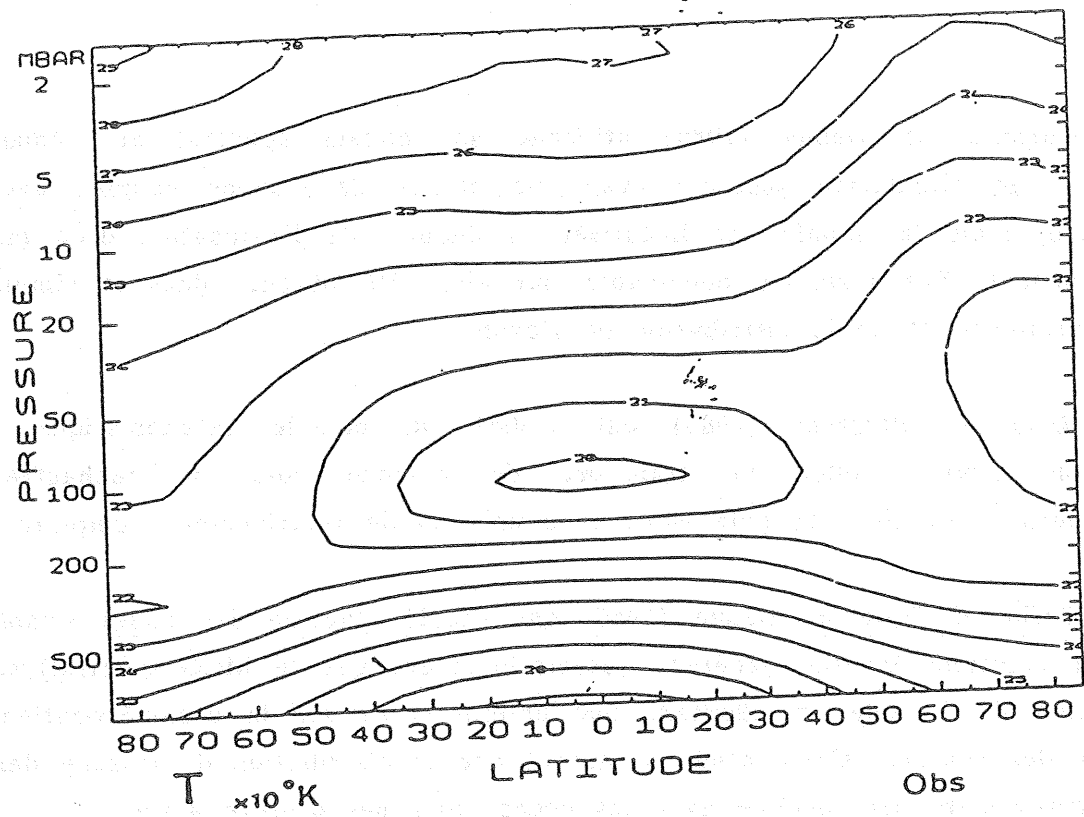


Figure I.3.1.b : Température observée

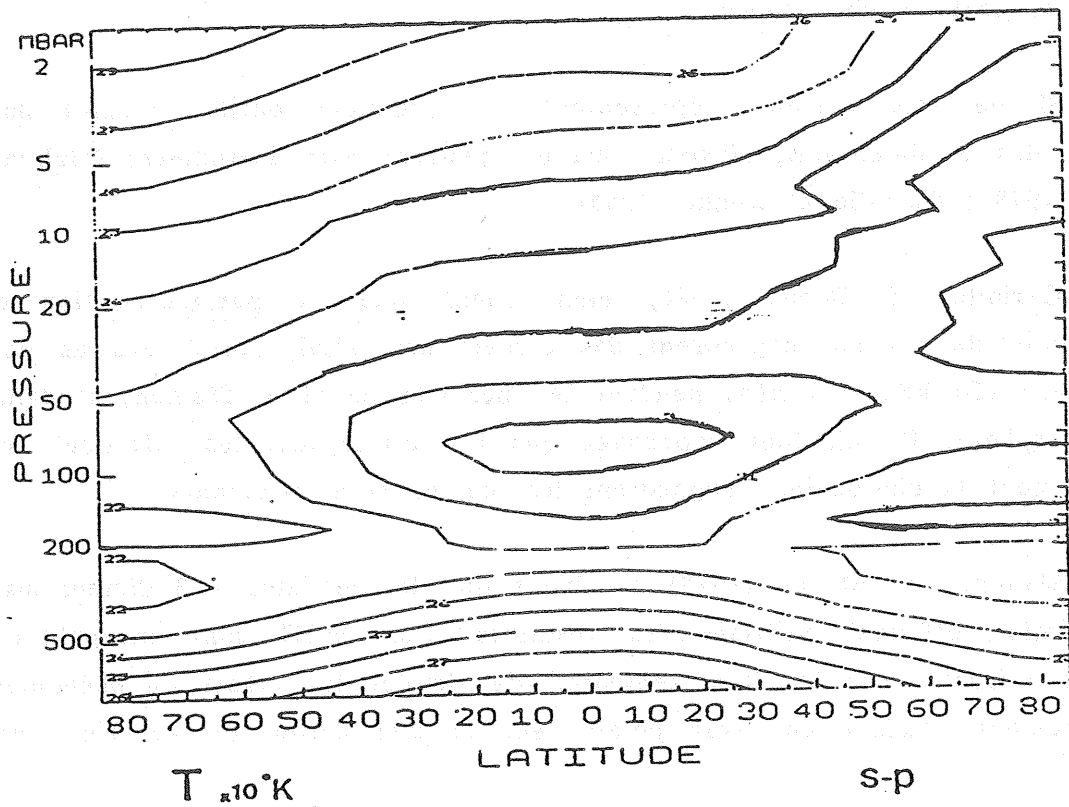


Figure I.3.1.a : Température calculée

Cariolle et Dequé (1984) utilisent un modèle spectral aux équations primitives de circulation générale avec une chimie de l'ozone couplée avec la dynamique, mais la chimie est linéarisée et déduite de l'utilisation d'un modèle bidimensionnel. Des résultats concluants ont ainsi été obtenus dans la simulation de la variabilité et de la distribution de l'ozone.

Rose et Brasseur (1985) ont utilisé un modèle mécanistique à 3 dimensions pour simuler le transport de l'ozone lors du réchauffement stratosphérique en hiver au pôle Nord avec une chimie relativement complète.

Enfin, Cariolle et Dequé (1986) ont étudié l'action des ondes atmosphériques à moyenne échelle (générées automatiquement par le MCG spectral) sur la distribution de l'ozone en adoptant une chimie basée sur la paramétrisation des puits et des sources. Cette étude a montré que la distribution de l'ozone dans la basse stratosphère est corrélée avec les ondes moyennes d'ordre 4,5,6.

Une première conclusion peut être déduite des travaux cités précédemment : ils simulent le comportement de tous les traceurs non seulement avec une chimie très simplifiée mais en utilisant un filtre temporel (Mahlman et Moxim, 1978) éliminant les séries de hautes fréquences qui peuvent être gênantes pour l'étude de certains phénomènes.

Si de tels modèles représentent les premiers outils valables dans le domaine des 3 dimensions, plusieurs erreurs peuvent être introduites (Mahlman et Moxim, 1978 ; Cariolle et Dequé, 1986).

Cariolle et Dequé (1986) mentionnent que la paramétrisation de la photochimie de l'ozone engendrent des erreurs non négligeables dans un domaine de niveaux (50 hPa - 4 hPa) pendant les périodes de réchauffement soudain dans la stratosphère. Ils ajoutent cependant que les autres modèles "off-line" traitant explicitement la photochimie engendrent les mêmes types d'erreurs.

Mahlman et Moxim (1978) concluent que les modèles à 3 dimensions avec une chimie "off-line" utilisant les résultats d'un MCG sont incapables pour plusieurs raisons (ex : le filtre temporel) de simuler les effets du phénomène de réchauffement soudain en hiver polaire sur la distribution de certaines espèces chimiques.

Comme le réchauffement stratosphérique soudain est un phénomène sporadique (hiver polaire et hautes latitudes), il est pourtant impératif d'établir des modèles pouvant suivre l'évolution des champs d'ondes, c'est à dire des modèles à 3 dimensions, pour le simuler.

Pour tenir compte de façon beaucoup plus précise des effets de ce réchauffement sur la distribution de certaines espèces chimiques il est nécessaire également de prendre en compte leurs variations diurnes dans un modèle de circulation générale générant automatiquement les réchauffements polaires.

I.4. LA METHODE DU "TIME SPLITTING"

Comme indiqué dans l'introduction générale de cette thèse, l'objectif de celle-ci a été de mettre au point un modèle de boîte (purement photochimique) pour :

- d'une part, effectuer des études purement photochimiques dans les régions de l'atmosphère où le transport influe peu sur la plupart des constituants.
- d'autre part, l'intégrer dans des modèles uni et multidimensionnels traitant le transport, afin d'introduire les processus photochimiques avec variations diurnes, dans ceux-ci.

Les prochains chapitres traitent ces différents points. Nous présentons ici, en introduction à ces études, la méthode que nous avons choisi pour coupler notre modèle de boîte aux modèles uni et multidimensionnels. Cette méthode sera utilisée à plusieurs reprises dans la suite de ce travail. Il s'agit de la méthode dite du "time splitting".

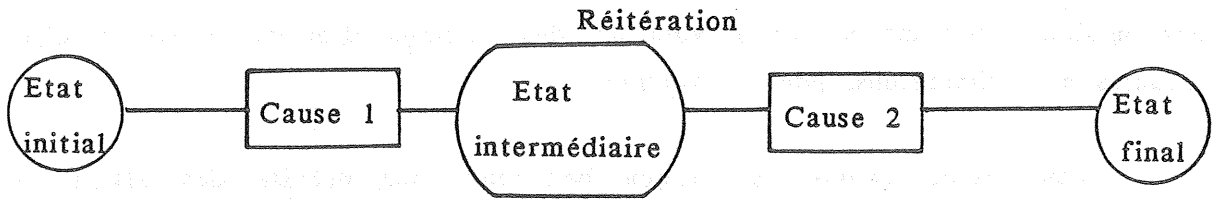
Cette méthode qui a déjà fait ses preuves dans plusieurs branches de la science dont le calcul numérique ou la simulation en physique, consiste à supposer que deux causes ayant des effets sur un système peuvent être découplées.

L'état final de ce système sera alors obtenu en 2 étapes :

1ère étape : on cherche un état intermédiaire résultant de l'une des causes.

2ème étape : on fait subir la deuxième cause à l'état intermédiaire, et l'état résultant constitue l'état final du système. Ce processus peut se schématiser par :

Schéma 1



Ce n'est pas un "off-line" explicite : la cause 2 étant traitée parallèlement, elle sera donc implicite. Plus clairement, reprenons l'équation de continuité d'une espèce d'indice i .

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \underset{\text{transport}}{\text{div} (n_i \vec{v})} = \underset{\substack{\text{puits et sources} \\ \text{photochimiques et chimiques}}}{P_i - n_i L_i} \quad (\text{où } L_i = n_i L_i)$$

ou
$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = - \text{div} (n_i \vec{v}) + (P_i - n_i L_i)$$

$$\left(\frac{\partial n_i}{\partial t} \right) = \left(\frac{\partial n_i}{\partial t} \right)_{\text{MCG}} + \left(\frac{\partial n_i}{\partial t} \right)_{\text{boîte}}$$

Les deux étapes se résument alors ainsi :

On résout
$$\left(\frac{\partial n_i}{\partial t} \right)_{\text{boîte}} = P_i - n_i L_i$$

on en déduit n_i ou
$$\left(\frac{\partial n_i}{\partial t} \right)_{\text{boîte}}$$

On intègre finalement :
$$\left(\frac{\partial n_i}{\partial t} \right) = \left(\frac{\partial n_i}{\partial t} \right)_{\text{boîte}} - \text{div} (n_i \vec{v})$$

pour obtenir la distribution du composé à un instant fixé.

I.4.1. Intérêt de cette méthode

Cette méthode d'intégration appliquée aux modèles tridimensionnels présente de nombreux avantages que nous décrivons ci-dessous.

Les problèmes posés par un modèle "off-line" évoqué par Mahlman et Moxim (1978) ne sont plus rencontrés ici. En effet, l'approche "off-line" nécessite pour chaque constituant simulé un stockage de tous les champs de vents calculés par le MCG à des intervalles de temps pré-déterminés par le choix du filtre

temporel (fréquence maximale prise en compte). Tandis que pour le "splitting", les calculs de tous les champs dans le MCG se font parallèlement avec le modèle de boîte. Dans ce cas, le stockage ne sera plus nécessaire puisque le modèle est évolutif.

L'ensemble (MCG, modèle de boîte) a une structure moins lourde parce qu'il n'est plus utile d'écrire un autre code tri-dimensionnel pour le traceur ou l'espèce, comme dans le cas d'un problème "off-line" (Mahlman et Moxim, 1978).

On a la possibilité d'utiliser tout le code pour des problèmes à variations diurnes ou même d'adopter des filtres temporels, ce qui constitue un outil très demandé pour analyser et étudier certains phénomènes physiques mal connus.

De par le découplage entre le MCG et le modèle de boîte, il n'y a aucune interférence entre leurs caractéristiques réciproques. Par exemple, le temps de calcul du MCG ne sera pas perturbé par le modèle de boîte, quelque soit la complexité de la chimie dans ce dernier, ou encore on pourra l'optimiser ou le rendre vectorisable sans que cela modifie les caractéristiques du MCG.

Le modèle de boîte peut aussi être utilisé seul pour traiter, par exemple, les problèmes du type de ceux étudiés par Natarajan et al. (1986), ou intégré dans un autre modèle bi ou unidimensionnel de l'atmosphère.

I.4.2. Problèmes rencontrés dans de tels modèles

Etant donné la complexité de la chimie et le caractère non linéaire des processus physiques qu'on peut rencontrer dans cette étude, l'optimisation ou la vectorisation de tels codes s'avèrent difficiles. De nouveaux efforts particuliers doivent être réalisés dans ce domaine, comme, par exemple, chercher une méthode simple facilement vectorisable qui ne demanderait pas un énorme temps de calcul quand la chimie devient plus réaliste et plus complète, c'est à dire plus complexe. C'est un des objectifs de cette thèse.

PAGE VIDE



LEAVE BLANK

CHAPITRE II

LE MODELE PHOTOCHEMIQUE OU MODELE DE BOITE

II.1. INTRODUCTION

Rappelons que dans l'atmosphère l'évolution de la concentration des nombreux composés minoritaires est régie par l'ensemble des équations de continuité :

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \operatorname{div} (n_i \vec{v}) = P_i - n_i L_i$$

$i = 1, 2, \dots, N$ = nombre de composés étudiés.

Dans une atmosphère statique où l'effet de la dynamique peut être négligé, ou dans toute étude utilisant la méthode du "time-splitting", il s'agit de résoudre simultanément à chaque pas de temps l'ensemble des équations de continuité du type :

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = P_i - n_i L_i$$

$i = 1, 2, \dots, N$

où P_i est le terme de production de l'espèce d'indice i et $n_i L_i$ son terme de perte.

D'une façon générale, les expressions de P_i et L_i sont :

$$P_i = \sum_{j, l \neq i} k_{jl} n_j n_l + \sum_{l \neq i} J_l n_l$$

$$L_i = \sum_l k'_{il} n_l + \sum_i J_i$$

où * k_{jl}, k'_{il} avec $j = 1, 2, \dots$, sont des constantes cinétiques.

$$l = 1, 2,$$

* J_l, J_i avec $i = 1, 2, \dots$ sont des coefficients de photodissociation.

$$l = 1, 2,$$

L'un des objectifs de cette thèse est de mettre au point une nouvelle méthode d'intégration de ces équations de continuité. Elle doit être précise et stable, elle doit conserver les atomes et elle doit être facilement optimisable et vectorisable, dans le but d'une meilleure exploitation des supercalculateurs existants (rapide au point de vue temps de calcul).

Un autre but est d'établir un modèle adapté à tout système photochimique, c'est à dire qu'un changement dans ce système doit pouvoir être effectué sans difficulté par l'utilisateur du modèle. Il doit pouvoir, également, s'intégrer à tout modèle dynamique.

Rappelons que dans les N équations de continuité, N étant le nombre des espèces étudiées, les coefficients J_l (ou J_j) $l=1,2,\dots$, dépendent du temps t , que les 2 termes de pertes et de production peuvent contenir des termes non linéaires du type $k_{ij}n_i^2$, et qu'enfin toutes les équations sont couplées par le biais des produits entre concentrations des différentes espèces. Le système n'est donc pas un système algébrique simple.

Dans le paragraphe suivant nous allons présenter la nouvelle méthode de résolution de ces équations que nous avons étudiée. Il s'agit de la méthode que nous avons nous-même dénommée : méthode semi-implicite symétrique. Cette méthode a une expression simple ce qui est son avantage. Nous avons voulu cependant, après avoir rappelé les principes généraux concernant la résolution numérique de ce type d'équations, étudier les caractéristiques et les performances de cette méthode afin de mieux la comprendre et de mieux connaître éventuellement ses faiblesses. La suite de ce chapitre est donc consacrée à l'étude numérique de la méthode. Cette étude est parfois un peu ardue mais le but final est la simplicité.

II.2. METHODE SEMI-IMPLOCITE SYMETRIQUE

II.2.1. Les méthodes linéaires à pas multiples

II.2.1.1. Définition

Avant de décrire la méthode numérique que nous avons adoptée, nous allons rappeler dans ce chapitre le principe des méthodes linéaires à pas multiples sur lesquelles se base la nôtre.

Afin de faciliter la compréhension, une seule équation différentielle sera étudiée dans un premier temps, la généralisation au système se fera au chapitre suivant.

Nous avons vu que les problèmes aéronomiques statiques c'est à dire qui ne tiennent pas compte du transport (ou ceux, pour lesquels on peut utiliser la méthode dite du "splitting", voir chapitre précédent) se traduisent en général par des équations différentielles ordinaires non linéaires du premier ordre du type.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dy}{dt} = f(t,y) \quad (a) \\ \text{à condition initiale} \\ y(t=t_0) = y_0 \quad (b) \end{array} \right. \quad (II.2.1)$$

où t est le temps et y la concentration d'un composé donné.

Etant donné la complexité du problème il est évident que pour un système photochimique, on est obligé de recourir à des résolutions numériques et non analytiques.

Supposons que nous voulions rechercher les valeurs de $y(t)$ pour $t \in I = [t_0, t_M]$, l'intervalle I étant divisé en M sous-intervalles de même longueur :

$$h = \Delta t = \frac{t_M - t_0}{M}$$

h sera appelé le pas de temps.

Les solutions se présenteront dans ce cas, sous forme discrète :

$$\text{pour } \begin{cases} y_n \\ t_n = t_0 + nh \end{cases} \quad n=1, \dots, M$$

qui représentent l'approximation numérique des solutions exactes $y(t_n)$, $n=1, \dots, M$

Pour déterminer l'élément y_{n+k} de la suite des solutions, les méthodes linéaires à pas multiples se basent sur une relation linéaire entre :

$$y_{n+j} \text{ et } f_{n+j}, \quad j=0, 1, 2, \dots, k$$

$$\text{où } f_{n+j} = f(t_{n+j}, y_{n+j})$$

k est appelé pas de ces méthodes.

On dit qu'elles sont linéaires et à k - pas.

Cette définition peut s'écrire comme suit (Lambert, 1974) : il existe des coefficients :

$$\alpha_j, \beta_j, \quad j=0, 1, 2, \dots, k$$

tel que

(II.2.2)

$$\sum_{j=0}^k \alpha_j y_{n+j} = h \sum_{j=0}^k \beta_j f_{n+j}$$

II.2.1.2. Détermination des coefficients $\{\alpha_j, \beta_j\}$

Plusieurs méthodes existent pour déterminer les coefficients α_j et β_j .

Citons :

- la méthode par dérivation (expansion de Taylor)
- la méthode par intégration
- la méthode par interpolation polynomiale.

Nous allons expliquer sommairement la deuxième puis la première méthode qui sont utilisées dans un grand nombre de méthodes linéaires à pas multiples, celles-ci se différenciant entre elles par le pas k choisi et surtout par les coefficients α_j et β_j : $j=0,1,\dots,k$.

Rappelons l'équation (II.2.1)

$$\begin{cases} \frac{dy}{dt} = f(t,y) \\ y(t_0) = y_0 \end{cases}$$

On peut obtenir successivement les éléments de la suite $\{y_n\}$ de la façon suivante : on remplace $f(t,y)$ par sa valeur à la borne inférieure de l'intervalle d'intégration :

$$\begin{aligned} y_1 &= y_0 + \int_{t_0}^{t_1} f_0 dt \\ y_2 &= y_1 + \int_{t_1}^{t_2} f_1 dt \\ &\vdots \\ y_{n+1} &= y_n + \int_{t_n}^{t_{n+1}} f_n dt \end{aligned}$$

On réalise la somme des $(m+1)$ équations successives du système précédent :

$$y_{m+1} = y_0 + \int_{t_0}^{t_{m+1}} \Psi_m(t) dt$$

et on généralise pour y_{n+1} :

$$y_{m+1} = y_{n-m} + \int_{t_{n-m}}^{t_{n+1}} \Psi_n(t) dt \quad (\text{II.2.3})$$

où $\Psi_n(t)$ est une fonction en escalier définie sur $(m+1)$ intervalles par (voir figure II.1.1) :

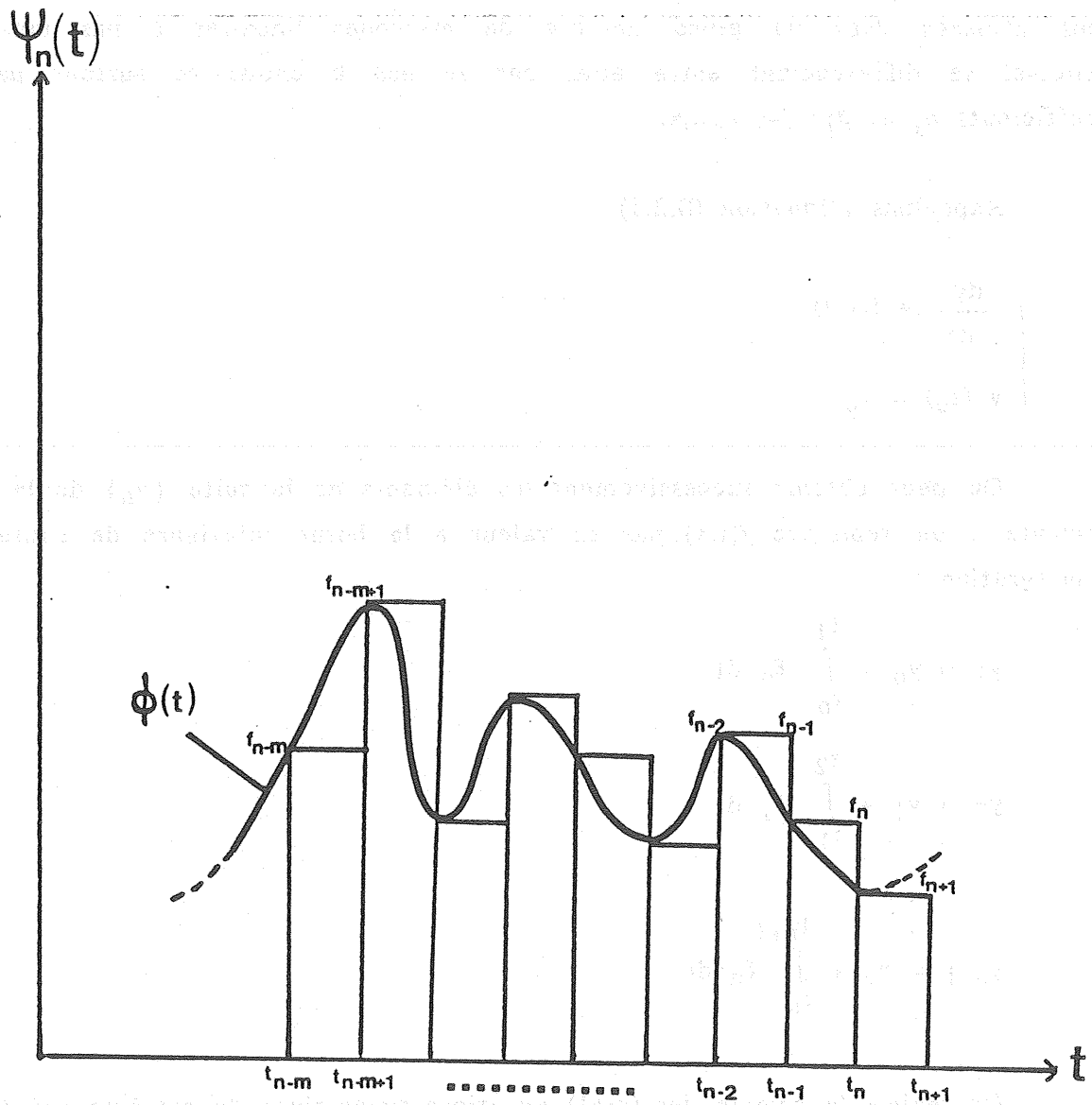


Figure II.1.1. Approximation polynomiale de la série $f_i, i=1,2,\dots$ fonction de temps.

$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi_n(t) = f_j = f(t_j, y_j) \\ \text{quand} \\ t \in [t_j, t_{j+1}]. \end{array} \right. \quad j=n-m, n-m+1, \dots, n-1, n$$

Au lieu de choisir $\Psi_n(t)$, $n=0, \dots$, de cette façon, il est possible de remplacer cette fonction par un polynôme $\Phi(t)$ de degré q quelconque dont les coefficients sont calculés à partir des valeurs de $\{f_j\}$ aux temps t_j , $j=n-m, n-m+1, \dots, n$.

En choisissant une longueur constante des intervalles $(m+1)$ on pourra déterminer l'expression de ce polynôme par la formule d'interpolation de Newton-Gregory (Nougier, 1983).

Réécrivons l'équation (II.2.3) :

$$y_{n+1} = y_{n-m} + \int_{t_{n-m}}^{t_{n+1}} \Phi(t) dt$$

effectuons le changement de variables :

$$\text{alors } \left\{ \begin{array}{l} t = t_n + rh \\ y_{n+1} = y_{n-m} + h \int_{-m}^1 \Phi(t_n + rh) dr \end{array} \right. \quad \text{(II.2.3a)}$$

Cette formule d'intégration sera dite ouverte si les différences finies se font autour de t_n pour la détermination de $\Phi(t_n+rh)$ et fermée si celles-ci se font autour de t_{n+1} . On écrit respectivement pour ces 2 cas $\Phi(t_n+rh)$ sous les formes :

Formule ouverte

$$\begin{aligned} \Phi(t_n + rh) = & f_n + r \Delta f_n + r \frac{(r+1)}{2!} \Delta^2 f_n \\ & + r \frac{(r+1)(r+2)}{3!} \Delta^3 f_n + \dots \\ & + r \frac{(r+1)(r+2) \dots (r+q-1)}{q!} \Delta^q f_n + R_0 \end{aligned}$$

β) Formule fermée

$$\begin{aligned} \Phi(t_n + rh) = & f_{n+1} + (r-1) \Delta f_{n+1} + \frac{(r-1)r}{2!} \Delta^2 f_{n+1} \\ & + \frac{(r-1)r(r+1)}{3!} \Delta^3 f_{n+1} + \dots \\ & + \frac{(r-1)r(r+1)\dots(r+q-2)}{q!} \Delta^q f_{n+1} + R_f \end{aligned}$$

R_0 et R_f sont respectivement les restes des développements pour la formule ouverte et la formule fermée.

On rappelle que :

$$\Delta^1 f_j = f_j - f_{j-1}$$

$$\Delta^2 f_j = (\Delta^1 f_j) - (\Delta^1 f_{j-1})$$

$$\Delta^2 f_j = f_j - 2 f_{j-1} + f_{j-2}$$

$$\Delta^i f_j = (-1)^i \sum_{m=0}^i (-1)^m C_i^m f_{j-m}$$

Si on remplace $\Phi(t_n+rh)$ par α) ou par β) dans (II.2.3.a), on en déduit les valeurs des coefficients α_j et β_j , $j=0, 1, \dots, k-1$. α_k étant toujours égal à 1 (et ce quelle que soit la méthode de détermination de ces coefficients) ; par identification avec la formule (II.2.2.) comme on le montre dans les applications suivantes.

II.2.1.3. Applications

Remarquons que si, dans la relation (II.2.2), on trouve :

* $\beta_j = 0$ on dira que la méthode est explicite

* $\beta_j \neq 0$ elle est implicite

$\forall j \neq 0$

Appliquons cette fois-ci la formule fermée β) et choisissons $m=1$ et $q=3$, on retrouve alors la formule de Simpson qui, utilisée pour résoudre (II.2.1), est une méthode linéaire implicite à 2-pas et du 3ème ordre. Elle s'écrit :

$$y_{n+1} = y_{n-1} + \frac{h}{3} (f_{n+1} + 4 f_n + f_{n-1}) \quad R_f = 0 (h^5)$$

$$n=0,1, \dots, M$$

* si on choisit $m=1, q=1$ dans la formule fermée on obtient :

$$y_{n+1} = y_{n-1} + h \int_{-1}^1 f_{n+1} dr + h \Delta f_{n+1} \int_{-1}^1 (r-1) dr$$

$$y_{n+1} = y_{n-1} + 2h f_{n-1} - 2 h \Delta f_{n+1}$$

$$y_{n+1} = y_{n-1} + 2 h f_n \quad \text{qui est tout simplement la formule du point milieu où } R_f = 0 (h^2)$$

Cette méthode est explicite, à 2-pas et d'ordre 1 ($k=2$).

II.2.1.4. Utilisation de la méthode par dérivation (expansion de Taylor)

L'expression de Taylor de $y(t)$ au voisinage de t_n permet aussi de retrouver quelques cas classiques : (la démonstration est immédiate)

* pour $k=1$, on définit une méthode à 1 pas qui représente la formule d'Euler explicite. Si $\alpha_0 = -1$ et $\beta_0 = 1$

ainsi :

$$y_{n+1} = y_n + h f_n \quad R_0 = O(h^2)$$

* pour $k=1$, on définit une autre méthode à 1 pas représentant aussi la formule d'Euler implicite si $\alpha_0 = -1$; $\beta_0=0$ et $\beta_1=1$

ainsi :

$$y_{n+1} = y_n + h f_{n+1} \quad R_f = 0 (h^2)$$

On reviendra sur l'application de ces méthodes classiques en aéronomie.

II.2.1.5. Erreur locale de troncature (au sens de Taylor) et ordre

Recherchons l'expression de l'erreur qu'en commet à chaque pas de temps en résolvant l'équation différentielle (II.2.1) par la méthode linéaire à pas multiples en utilisant la relation (II.2.2). Pour cela, développons $y(t)$ par la relation de Taylor au voisinage de t_n , on supposera que $y(t)$ est continûment dérivable.

$$y(t_n+h) = y(t_n) + hy^{(1)}(t_n) + \frac{h^2}{2} y^{(2)}(t_n) + \dots$$

En arrêtant le développement à l'ordre 1 et en appelant le reste T_{n+1} , l'équation précédente s'écrit :

$$y(t_n+h) - y(t_n) - h y^{(1)}(t_n) = \frac{h^2}{2!} y^{(2)}(t_n) + \dots = T_{n+1}$$

Elle peut aussi s'écrire :

$$\sum_{j=0}^1 \alpha_j y(t_n+jh) - h \sum_{j=0}^1 \beta_j y^{(1)}(t_n+jh) = T_{n+1}$$

$$\text{avec } \begin{array}{ll} \alpha_0 = -1 & \beta_0=1 \\ \alpha_1 = 1 & \beta_1=0 \end{array}$$

On peut étaler le calcul du reste précédent pour un méthode à k-pas par la formule :

$$\sum_{j=0}^k \alpha_j y(t_n + jh) - h \sum_{j=0}^k \beta_j y^{(1)}(t_n + jh) = T_{n+k}$$

C'est à dire qu'au voisinage de tout instant t on peut définir un opérateur linéaire de différence L tel que :

$$L(y(t), h) = \sum_{j=0}^k (\alpha_j y(t+jh) - h \beta_j y^{(1)}(t+jh))$$

et que tout simplement, quel que soit k

$$T_{n+k} = L(y(t_n), h)$$

En développant successivement $y(t+jh)$ et $y^{(1)}(t+jh)$ par la relation de Taylor au voisinage de t et en intégrant les résultats dans l'expression de $L(y(t); h)$; on obtient :

$$L(y(t); h) = \sum_{m=0}^{\infty} C_m h^m y^{(m)}(t) \tag{II.2.4}$$

C_1 ; $m=0,1, \dots$, étant des coefficients dépendant de α_j, β_j ; $j=0,1, \dots, k$.

Enfin au temps t_{n+k} l'erreur locale de troncature au sens de Taylor commise par application de la méthode (II.2.2) pour résoudre (II.2.1) est alors donnée par :

$$T_{n+k} = \sum_{m=0}^{\infty} C_m h^m y^{(m)}(t) = L(y(t_n); h) \quad (\text{II.2.5})$$

Concluons par la définition suivante :

La méthode linéaire à pas multiple est d'ordre p si

$$C_0 = C_1 = \dots = C_p = 0 \quad \text{et} \quad C_{p+1} \neq 0$$

II.2.1.6. Méthode linéaire à 1-pas la plus précise

Appliquons ce qu'on a montré en d) pour chercher la méthode linéaire à 1-pas la plus précise au sens de troncature de la série de Taylor.

Soit $k=1$ et comme $\alpha_k=1$, on cherche $\alpha_0, \beta_0, \beta_1$ tels que :

$$y(t_{n+h}) + \alpha_0 y(t_n) = h [\beta_1 y'(t_{n+h}) + \beta_0 y'(t_n)] + T_{n+1} \quad (\text{II.2.6})$$

Si y_{n+1} est l'approximation de $y(t_{n+h})$, et si y_n est l'approximation de $y(t_n)$, c'est à dire que $T_{n+1}=0$, on obtient :

$$y_{n+1} + \alpha_0 y_n = h [\beta_1 f_{n+1} + \beta_0 f_n] \quad (\text{II.2.7})$$

avec $(f_{n+1} = f(t_{n+1}, y_{n+1}))$

Dans (II.2.6), développons $y(t_{n+h})$ et $y'(t_{n+h})$ par :

$$y(t_{n+h}) = y(t_n) + h y'(t_n) + \frac{h^2}{2} y''(t_n) + \frac{h^3}{3!} y'''(t_n) + \dots$$

$$y'(t_{n+h}) = y'(t_n) + h y''(t_n) + \frac{h^2}{2} y'''(t_n) + \frac{h^3}{3!} y^{(4)}(t_n) + \dots$$

(II.2.6) devient :

$$y(t_n) [1 + \alpha_0] + h [1 - \beta_1 - \beta_0] y'(t_n) + h^2 \left[\frac{1}{2!} - \beta_1 \right] y''(t_n) +$$

$$+ h^3 \left[\frac{1}{3!} - \frac{1}{2!} \beta_1 \right] y'''(t_n) + \dots \equiv 0$$

Soit $C_0 y(t_n) + h C_1 y'(t_n) + h^2 C_2 y''(t_n) + h^3 C_3 y'''(t_n) + \dots \equiv 0$

avec

$$C_0 = 1 + \alpha_0$$

$$C_1 = 1 - \beta_1 - \beta_0$$

$$C_2 = \frac{1}{2} - \beta_1$$

$$C_3 = \frac{1}{6} - \frac{1}{2} \beta_1$$

⋮

⋮

⋮

Dans l'idéal, il faut trouver un entier p le plus grand possible tel que :

$$C_0 = C_1 = \dots = C_p = 0$$

pour que

$$C_0 = 1 + \alpha_0 = 0 \text{ il faut que } \alpha_0 = -1$$

$$C_1 = 1 - \beta_1 - \beta_0 = 0$$

$$\beta_0 = 1 - \beta_1$$

$$C_2 = \frac{1}{2} - \beta_1 = 0$$

$$\beta_1 = \frac{1}{2} \text{ et } \beta_0 = \frac{1}{2}$$

pour que

$$C_3 = \frac{1}{6} - \frac{1}{2} \beta_1 = 0 \text{ il faut enfin que } \beta_1 = \frac{1}{3}$$

Or si $\beta_1 = \frac{1}{3}$, C_2 serait différent de 0 par conséquent l'ordre maximal obtenu est p=2. En conséquence la méthode la plus précise est obtenue avec :

$$C_0 = C_1 = C_2 = 0 \quad C_3 = \frac{1}{12} ; C_4 \neq 0 \dots$$

(II.2.7) s'écrit alors :

$$y_{n+1} - y_n = \frac{h}{2} (f_{n+1} + f_n) \tag{II.2.8}$$

Si f ne dépend pas de y, on reconnaît la formule des trapèzes.

L'erreur locale de troncature de la méthode définie par la relation (II.2.8)

est :

$$T_{n+1} = \pm \frac{1}{12} h^3 y^{(3)}(t_n) + \dots \quad (\text{II.2.9})$$

II.2.1.7. Conclusion

On peut conclure de cette étude que dans le cas des méthodes à 1 pas, la formule (II.2.8) admet l'erreur de troncature la plus faible. C'est pour cette raison que nous l'avons choisie dans la suite de ce travail.

Mais étant donné le caractère implicite de cette relation (II.2.8), le problème qui se pose est comment la résoudre. Le paragraphe suivant sera consacré à l'explication de la nouvelle méthode de résolution de (II.2.8) pour un système d'équations différentielles. Celles-ci sont les équations de continuité de toutes les espèces chimiques intervenant dans le problème.

II.2.2. Résolution du système d'équations de continuité des espèces chimiques. Méthode semi-implicite symétrique

II.2.2.1) Introduction

Rappelons que les réactions chimiques ou photochimiques rencontrées en aéronomie sont de 3 types :

Type 1 : Les réactions de photodissociation (du 1er ordre)
 $A + h\nu \rightarrow A' + B' + \dots$; k = constante cinétique

Type 2 : Les réactions à 2 corps (du 2ème ordre)
 $A + B \rightarrow A' + B' + \dots$; k' = constante cinétique

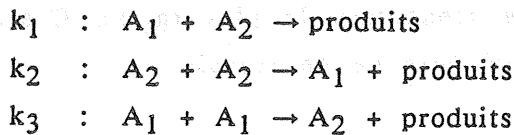
Type 3 : Les réactions à 3 corps (du 3ème ordre)
 $A + B + C \rightarrow A' + B' + \dots$; k'' = constante cinétique

Pour ce dernier cas le troisième corps C est le plus souvent un majoritaire qui ne varie pas en fonction du temps (M , N_2 ou O_2).

A chaque réaction correspond une constante de vitesse k . Nous traiterons les réactions de type 1 d'une autre façon à la fin de ce chapitre. Pour les problèmes à 3 corps nous remplaçons la constante de vitesse de réaction k'' par $k'' [C]$, $[C]$ étant la concentration du majoritaire considéré. Dans ce cas, toutes nos réactions ne seront plus que du type 2.

II.2.2.2. Résolution itérative

Considérons un exemple d'un système formé de 2 espèces chimiques A_1 et A_2 de concentration $1y(t)$ et $2y(t)$ qui interagissent entre elles par 3 réactions chimiques de constantes de vitesse respectives k_1, k_2, k_3 telles que :



Ecrivons les équations de continuité de chaque espèce A_i ($i=1, 2$)

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d}{dt} 1y(t) &= - k_1 1y(t) 2y(t) + k_2 2y^2(t) - 2 k_3 1y^2(t) \\ \frac{d}{dt} 2y(t) &= - k_1 1y(t) 2y(t) - 2k_2 2y^2(t) + k_3 1y^2(t) \end{aligned} \right. \quad (\text{II.2.10})$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d1y(t)}{dt} &= 1f(1y, 2y) \\ \frac{d2y(t)}{dt} &= 2f(1y, 2y) \end{aligned} \right.$$

$1f$ et $2f$ représentent respectivement les taux de pertes et productions des composés A_1 et A_2 . Ces équations sont non linéaires et couplées. Posons :

$$\vec{y} = (1y, 2y)^T \quad \vec{f} = (1f, 2f)^T$$

Puisque $1f$ et $2f$ sont fonction des composantes du vecteur \vec{y} on peut écrire :

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d\vec{y}}{dt} &= \vec{f}(t, \vec{y}) & (\text{a}) \\ \vec{y}(t=t_0) &= \vec{y}_0 = (1y_0, 2y_0)^T & (\text{b}) \end{aligned} \right. \quad (\text{II.2.11})$$

En appliquant l'approximation (II.2.8) au système (II.2.11) on obtient (en effet on peut étendre la formule (II.2.8) au cas des systèmes) :

$$\vec{y}(t_{n+1}) - \vec{y}(t_n) = \frac{h}{2} [\vec{f}(t_n, \vec{y}(t_n)) + \vec{f}(t_{n+1}, \vec{y}(t_{n+1}))] + T_{n+1}$$

et

$$\vec{y}_{n+1} - \vec{y}_n = \frac{h}{2} (\vec{f}_n + \vec{f}_{n+1}) \quad (\text{II.2.12})$$

Il existe plusieurs méthodes classiques pour résoudre ce système. Citons 2 de ces méthodes.

α) La méthode itérative classique

Si m est le numéro de l'itération, telle que $m = 0, 1, 2, \dots$ on calcule :

$$\vec{y}_{n+1}^{[m+1]} = \vec{y}_n + \frac{h}{2} (\vec{f}_{n+1}^{[m]} + \vec{f}_n)$$

où

$$\vec{f}_{n+1}^{[m]} = \vec{f} [t_{n+1}, \vec{y}_{n+1}^{[m]}]$$

Cette méthode a le désavantage de converger difficilement.

β) La méthode itérative basée sur la formule de Newton

La formule (II.2.12) a la forme générale :

$$\vec{G}(\vec{y}) = \vec{0}$$

En utilisant la méthode de Newton pour résoudre cette équation on obtient successivement :

$$\vec{y}^{[m+1]} = \vec{y}^{[m]} - J^{-1}(\vec{y}^{[m]}) \vec{G}(\vec{y}^{[m]}) ; \quad m = 0, 1, 2 \dots$$

où

$$J = \frac{\partial \vec{G}}{\partial \vec{y}}(\vec{y}) \text{ est la matrice jacobienne de } \vec{G} \text{ par rapport à } \vec{y}.$$

En l'appliquant à (II.2.12) qui peut s'écrire :

$$\vec{G}(\vec{y}) = \vec{y}_{n+1} - \frac{h}{2} \vec{f}_{n+1} - \left(\vec{y}_n + \frac{h}{2} \vec{f}_n \right) = \vec{0}$$

On obtient finalement :

$$\vec{y}_{n+1}^{[m+1]} = \vec{y}_n^{[m]} - \left\{ I - \frac{h}{2} \frac{\partial \vec{f}(\vec{y}_{n+1}^{[m]}, t_{n+1})}{\partial \vec{y}} \right\}^{-1} \times$$

$$\left\{ \vec{y}_{n+1}^{[m]} - \frac{h}{2} \vec{f}(\vec{y}_{n+1}^{[m]}, t_{n+1}) - \left(\vec{y}_n + \frac{h}{2} \vec{f}_n \right) \right\}$$

γ) Discussion

La méthode α) converge au sens des itérations si et seulement si

$$h \leq \frac{2}{\|J\|} \text{ où } J = \frac{\partial \vec{f}}{\partial \vec{y}} \text{ la matrice jacobienne de } \vec{f} \text{ par rapport à } \vec{y}.$$

(Henrici, 1964), $\|J\|$ est une norme quelconque associée à J.

Cette condition peut imposer de sévères restrictions sur le pas d'intégration h si $\|J\|$ est très grande. Le nombre d'itération peut aussi être prohibitif. Nous reviendrons plus loin sur ces points.

La méthode β) converge plus vite que α) mais demande beaucoup plus de mémoire et d'opérations (inversion d'une matrice).

Pour ces raisons, vu la complexité des systèmes chimiques et photochimiques rencontrés en aéronomie, nous avons préféré abandonner ces méthodes et nous avons développé une nouvelle méthode directe de résolution de l'équation vectorielle (II.2.12) que nous présentons maintenant.

II.2.3. Méthode de linéarisation du système d'équations différentielles. Méthode semi-implicite symétrique

Nous reprenons l'exemple simple précédent à 2 constituants. Nous généraliserons par la suite. Soit alors le système :

$$f = f(t, y) \text{ et } \vec{y} = (1y, 2y)^T$$

$$\vec{f} = (1f, 2f)^T$$

La généralisation à un vecteur à m composantes s'en déduira facilement. Développons alors dans (II.2.12) le vecteur \vec{f}_{n+1} par Taylor.

Pour cela rappelons quelques notions et définitions :

Soient les vecteurs :

$$\vec{dy} = (d^1y, d^2y)^T$$

$$\text{où} \quad d^i y = d(iy)$$

et

$$\vec{H} = (dt, d^1y, d^2y)^T$$

$$\vec{Y} = (t, y^1, y^2)^T$$

et g une fonction scalaire quelconque à plusieurs variables. Le développement à l'ordre n de g par le théorème de Taylor s'écrit (Dodes, 1980) :

$$\vec{g}(\vec{Y}+\vec{H}) = \vec{g}(\vec{Y}) + (\vec{H} \cdot \vec{\nabla}) \vec{g}(\vec{Y}) + \frac{1}{2} (\vec{H} \cdot \vec{\nabla})^2 \vec{g}(\vec{Y}) + \dots + E_n \quad (\text{II.2.13})$$

ou

$$E_n = \frac{1}{n!} (\vec{H} \cdot \vec{\nabla})^n \vec{g}(\vec{Y}) ; \quad \vec{\nabla} = \left(\frac{\partial}{\partial t}, \frac{\partial}{\partial y^1}, \frac{\partial}{\partial y^2} \right)$$

Ce théorème nécessite la continuité des dérivées partielles jusqu'à l'ordre n de g . Appliquons (II.2.13) à chaque composante du vecteur \vec{f} au voisinage de $\vec{Y}_n = (t_n, y_n^1, y_n^2)$:

$$1f(\vec{Y}_n + \vec{H}) = 1f(\vec{Y}_n) + (\vec{H} \cdot \vec{\nabla}) 1f(\vec{Y}_n) + \frac{(\vec{H} \cdot \vec{\nabla})^2}{2!} 1f(\vec{Y}_n) + \dots$$

$$2f(\vec{Y}_n + \vec{H}) = 2f(\vec{Y}_n) + (\vec{H} \cdot \vec{\nabla}) 2f(\vec{Y}_n) + \frac{(\vec{H} \cdot \vec{\nabla})^2}{2!} 2f(\vec{Y}_n) + \dots$$

Sachant que :

$$\vec{H} \cdot \vec{\nabla} = \left(dt \frac{\partial}{\partial t} + d^1y \frac{\partial}{\partial y^1} + d^2y \frac{\partial}{\partial y^2} \right)$$

Alors :

$$\left\{ \begin{array}{l} 1f(\vec{Y}_n + \vec{H}) = 1f(\vec{Y}_n) + dt \left(\frac{\partial 1f(\vec{Y})}{\partial t} \right)_{\vec{Y}_n} + d^1y \left(\frac{\partial 1f(\vec{Y})}{\partial y^1} \right)_{\vec{Y}_n} + d^2y \left(\frac{\partial 1f(\vec{Y})}{\partial y^2} \right)_{\vec{Y}_n} + o_1(//H//^2) \\ 2f(\vec{Y}_n + \vec{H}) = 2f(\vec{Y}_n) + dt \left(\frac{\partial 2f(\vec{Y})}{\partial t} \right)_{\vec{Y}_n} + d^2y \left(\frac{\partial 2f(\vec{Y})}{\partial y^2} \right)_{\vec{Y}_n} + d^2y \left(\frac{\partial 2f(\vec{Y})}{\partial y^2} \right)_{\vec{Y}_n} + o_2(//H//^2) \end{array} \right. \quad (\text{II.2.14})$$

où

$$\|\vec{H}\|^2 = (dt)^2 + (d^1y)^2 + (d^2y)^2$$

On peut écrire le système (II.2.14) sous la forme vectorielle, en posant que $dt=h$

$$\vec{f}(\vec{Y}_{n+H}) = \vec{f}(\vec{Y}_n) + h \left(\frac{\partial \vec{f}}{\partial t} \right)_{\vec{Y}_n} + \left\{ \begin{array}{cc} \left(\frac{\partial^1 \vec{f}(\vec{Y})}{\partial^1 y} \right)_{\vec{Y}_n} & \left(\frac{\partial^1 \vec{f}(\vec{Y})}{\partial^2 y} \right)_{\vec{Y}_n} \\ \left(\frac{\partial^2 \vec{f}(\vec{Y})}{\partial^1 y} \right)_{\vec{Y}_n} & \left(\frac{\partial^2 \vec{f}(\vec{Y})}{\partial^2 y} \right)_{\vec{Y}_n} \end{array} \right\} \vec{dy} + 0(\|\vec{H}\|^2)$$

$$\text{où } \vec{dy} = (d^1y, d^2y)^T \text{ et } \vec{y} = (y^1, y^2)^T$$

$$\vec{0}(\|\vec{H}\|^2) = (0_1(\|\vec{H}\|^2), 0_2(\|\vec{H}\|^2))^T$$

On définit la matrice jacobienne J_n de \vec{f} relativement à \vec{y} :

$$J_n = \left\{ \begin{array}{cc} \left(\frac{\partial^1 \vec{f}(\vec{Y})}{\partial^1 y} \right)_{\vec{Y}_n} & \left(\frac{\partial^1 \vec{f}(\vec{Y})}{\partial^2 y} \right)_{\vec{Y}_n} \\ \left(\frac{\partial^2 \vec{f}(\vec{Y})}{\partial^1 y} \right)_{\vec{Y}_n} & \left(\frac{\partial^2 \vec{f}(\vec{Y})}{\partial^2 y} \right)_{\vec{Y}_n} \end{array} \right\} = \left(\frac{\partial \vec{f}(\vec{Y})}{\partial \vec{y}} \right)_{\vec{Y}_n} \quad (\text{II.2.14})$$

Puisque $\vec{Y}_n = \vec{Y}(t_n, \vec{y}_n)$ et que $\vec{y}_n = \vec{y}_n(t_n)$ on peut simplifier les notations :

$$\vec{f}(t_{n+1}, \vec{y}_{n+1}) = \vec{f}(t_n, \vec{y}_n) + h \left(\frac{\partial \vec{f}(t, \vec{y})}{\partial t} \right)_n + \left\{ \begin{array}{cc} \frac{\partial^1 \vec{f}}{\partial^1 y} & \frac{\partial^1 \vec{f}}{\partial^2 y} \\ \frac{\partial^2 \vec{f}}{\partial^1 y} & \frac{\partial^2 \vec{f}}{\partial^2 y} \end{array} \right\}_n \vec{dy} + 0(\|\vec{H}\|^2)$$

$$\vec{f}(t_{n+1}, \vec{y}_{n+1}) = \vec{f}(t_n, \vec{y}_n) + h \left(\frac{\partial \vec{f}(t, \vec{y})}{\partial t} \right)_n + \left(\frac{\partial \vec{f}(t, \vec{y})}{\partial \vec{y}} \right)_n \vec{dy} + 0(\|\vec{H}\|^2)$$

avec $\vec{0}(\|\vec{H}\|^2) \equiv \vec{0} (h^2)$

Notons de nouveau :

$$f(t_{n+m}, \vec{y}_{n+m}) = \vec{f}_{n+m} \quad \forall m=0,1 \dots$$

Le terme de droite de l'équation vectorielle (II.2.12) devient (en remplaçant \vec{dy} par $\Delta\vec{y}$) :

$$\frac{h}{2} \vec{f}_n + \frac{h}{2} \vec{f}_n + \frac{h^2}{2} \left(\frac{\partial}{\partial t} \vec{f}(t, \vec{y}) \right)_n + \frac{h}{2} J_n \Delta\vec{y} + \frac{h}{2} \vec{0} (h^2)$$

(II.2.12) s'écrit alors :

$$\vec{y}_{n+1} - \vec{y}_n = (h\vec{f}_n + \frac{h}{2} J_n \Delta\vec{y} + \frac{h^2}{2} \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_n + \frac{h}{2} \vec{0}(h^2)) \quad (\text{II.2.14a})$$

Posons

$$\vec{0}_1 (h^2) = \frac{h^2}{2} \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_n + \frac{h}{2} \vec{0} (h^2) \text{ on peut écrire :}$$

$$\vec{y}_{n+1} - \vec{y}_n = h\vec{f}_n + \frac{h}{2} J_n \Delta\vec{y} + \vec{0}_1 (h^2) \quad (\text{II.2.14b})$$

$$\vec{y}_{n+1} - \vec{y}_n = h \left(\vec{f}_n + \frac{1}{2} J_n \Delta\vec{y} \right) + \vec{0}_1(h^2) \quad (\text{II.2.15})$$

où

$$\vec{0}_1 (h^2) = \frac{h^2}{2} \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_n + \frac{h^3}{12} \frac{\partial^3}{\partial t^3} \vec{y} + \dots \equiv \vec{0}$$

représente le vecteur erreur locale de troncature au sens de Taylor de la méthode de résolution (II.2.15). On remarque que par rapport à (II.2.12) la précision des résultats est diminuée par la présence du terme :

$$\frac{h^2}{2} \frac{\partial \vec{f}}{\partial t}$$

On reviendra sur ce point au chapitre suivant.

La formule (II.2.15) représente notre méthode de résolution de (II.2.12). Appliquons alors cette équation (II.2.15) à notre système particulier à 2 dimensions précédent (système (II.2.10)). La matrice jacobienne J_n s'écrit : (indice n équivaut à l'instant t_n).

$$J_n = \left[\begin{array}{cc} \left(\frac{\partial^1 f}{\partial^1 y} \right)_n = -k_1^2 y_n - 2(2k_3^1 y_n) & \left(\frac{\partial^1 f}{\partial^2 y} \right)_n = -k_1^1 y_n + 2k_2^2 y_n \\ \left(\frac{\partial^2 f}{\partial^1 y} \right)_n = -k_1^2 y_n + 2k_3^1 y_n & \left(\frac{\partial^2 f}{\partial^2 y} \right)_n = -k_1^1 y_n - 2(2k_2^2 y_n) \end{array} \right]$$

$$\Delta \vec{y} = (\Delta^1 y, \Delta^2 y)^T = (y_{n+1} - y_n, y_{n+1} - y_n)^T$$

Le vecteur $J_n \Delta \vec{y}$ a pour composantes :

1ère composante

$$z_1 = [2k_1^1 y_n^2 y_n + 2(2k_3^1 y_n^2) - 2k_2^2 y_n^2] + \\ + 2k_2^2 y_n^2 y_{n+1} - 2(2k_3^1 y_n^1 y_{n+1}) - k_1^1 y_n^2 y_{n+1} - k_1^1 y_{n+1}^2 y_n$$

2ème composante

$$z_2 = [2k_1^1 y_n^2 y_n + 2(2k_2^2 y_n^2 y_n) - 2k_3^1 y_n^1] - \\ - k_1^1 y_n^2 y_{n+1} - k_1^2 y_n^1 y_{n+1} - 2(2k_2^2 y_n^2 y_{n+1}) + 2k_3^1 y_n^1 y_{n+1}$$

Les termes entre-crochets dans les 2 composantes sont respectivement égaux à $-2[f_n]$ et $-2[f_n]$.

On obtient finalement :

$$\begin{cases} y_{n+1} - y_n = h \left[-\frac{k_1}{2} y_n^2 y_{n+1} - \frac{k_1}{2} y_n^1 y_{n+1} + k_2^2 y_n^2 y_{n+1} - 2k_3^1 y_n^1 y_{n+1} \right] \\ y_{n+1} - y_n = h \left[-\frac{k_1}{2} y_n^2 y_{n+1} - \frac{k_1}{2} y_n^1 y_{n+1} - 2k_2^2 y_n^2 y_{n+1} + k_3^1 y_n^1 y_{n+1} \right] \end{cases}$$

L'écriture des termes de droite justifie l'appellation de "méthode semi implicite symétrique". Ce système peut s'écrire vectoriellement :

$$\vec{y}_{n+1} - \vec{y}_n = \frac{h}{2} \frac{\partial \vec{f}}{\partial \vec{y}} \vec{y}_{n+1} \quad (\text{II.2.16})$$

La généralisation est immédiate, il suffit s'écrire :

$$\vec{y}_{n+1} = (1y_{n+1}, 2y_{n+1}, \dots, Ny_{n+1})^T$$

où N est le nombre d'espèces chimiques dans le système. La résolution de (II.2.16) est aussi immédiate. Puisque l'inconnu est \vec{y}_{n+1} , à chaque pas de temps on doit inverser la matrice

$$\left\{ I - \frac{h}{2} \left(\frac{\partial \vec{f}}{\partial \vec{y}} \right)_n \right\}$$

On s'est donc affranchi de la résolution itérative de l'équation vectorielle (II.2.12) et nous avons abouti à une résolution numérique beaucoup plus simple de cette équation. Cependant plusieurs questions restent posées :

a) Comment devons nous choisir le pas de temps h et quelle est la précision des résultats obtenus ?

b) Comment l'erreur locale (ou globale qu'on définira par la suite) se propage-t-elle au fil des intégrations, s'accumulent-elle ou s'amortit-elle ?

Les paragraphes suivants seront consacrés à l'étude des caractéristiques de la méthode nous permettant de répondre même partiellement à toutes ces questions.

II.3. CARACTERISTIQUES DE LA METHODE SEMI-IMPLICITE SYMETRIQUE
PRECISION ET STABILITE

Rappelons alors l'équation vectorielle de base

$$\vec{y}_{n+1} - \vec{y}_n = \frac{h}{2} (\vec{f}_{n+1} + \vec{f}_n) \quad (+ \vec{O}(h^3)) \quad (\text{II.3.1})$$

et l'approximation

$$\vec{y}_{n+1} - \vec{y}_n = h \left(\vec{f}_n + \frac{1}{2} J_n \Delta \vec{y} \right) + \frac{h^2}{2} \left(\frac{\partial \vec{f}}{\partial t} \right)_n + \vec{O}(h^3) \quad (\text{II.3.2})$$

II.3.1. Précision de la méthode

Il existe généralement en calcul numérique 3 principaux types d'erreurs :

- les erreurs grossières qui sont dues aux erreurs humaines dans l'établissement du calcul
- les erreurs d'arrondi qui sont les conséquences de la représentation d'un nombre N contenant n digits réels (éventuellement n peut tendre vers l'infini) en un nombre \bar{N} ne contenant que \bar{n} digits supposés corrects. Les erreurs existent dans toutes données aussi bien sur papier qu'en nombre machine, les dernières étant liées à la capacité du calculateur de représenter un nombre de façon finie.
- les erreurs locales de troncature qui représentent la troncature de Taylor après avoir approximé une certaine fonction f(x), continûment dérivable et en supposant que dans cette approximation f(x) ne contient ni les erreurs d'arrondi ni les erreurs grossières.

II.3.2. Erreurs locales de troncature

On a vu que l'erreur locale de troncature c'est à dire l'erreur qu'on commet à chaque pas de temps par une méthode à k-pas pour une équation scalaire est du type :

$$T_{n+k} = \sum_m C_m h^m y^{(m)}(t_n)$$

et qu'en particulier pour la méthode (II.3.1) précédente (cas des systèmes) elle s'écrit :

$$\vec{T}_{n+1} = \pm \frac{1}{12} h^3 \vec{y}^{(3)}(t_n) \pm \dots = \vec{O}(h^3) \quad (k=1)$$

En négligeant dans (II.3.2) le terme en h^2 , on diminue la précision des résultats de telle façon que \vec{T}_{n+1} devienne :

$$\vec{T}_{n+1} = \pm \frac{h^2}{2} \left(\frac{\partial \vec{f}}{\partial t} \right) \pm \frac{1}{12} h^3 \vec{y}^{(3)}(t_n) \pm \dots$$

Rappelons (voir chapitre précédent) qu'on a écrit :

$$\frac{d\vec{y}}{dt} = A(t) \vec{y} = \vec{f}$$

et que la notation $\left(\frac{\partial \vec{f}}{\partial t} \right)_n = \left(\frac{\partial \vec{f}}{\partial t} \right)_{\vec{y}_n}(t_n)$

soit plus simplement :

$$\left(\frac{\partial \vec{f}}{\partial t} \right)_{\vec{y}_n} = \vec{y}_n \frac{\partial A(t)}{\partial t} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial \vec{f}}{\partial t} \right)_{\vec{y}_n}(t_n) = \vec{y}_n \left(\frac{\partial}{\partial t} A(t) \right)_{t_n}$$

Ainsi :

$$\left(\frac{\partial \vec{f}}{\partial t} \right) = \vec{y}_n \left(\frac{\partial}{\partial t} A(t) \right)_{t_n} \neq \vec{y}_n \left(\frac{\partial}{\partial t} A(t) \right)_{t_n} + A(t_n) \left(\frac{\partial}{\partial t} \vec{y} \right)_{t_n} = \left(\frac{\partial}{\partial t} (A(t) \vec{y}) \right)_{t_n}$$

En utilisant la théorie de Cauchy-Schwarz (Golub et Meurant 1983) et la norme euclidienne $||\cdot||$, si $\vec{u} = \vec{v} + \vec{w}$

alors $||\vec{u}|| \leq ||\vec{v}|| + ||\vec{w}||$

et en l'appliquant à $\left(\frac{\partial \vec{f}}{\partial t} \right)_n$ on trouve :

$$\begin{aligned} \left\| \left(\frac{\partial \vec{f}}{\partial t} \right)_n \right\| &\leq \left\| \vec{y}_n \right\| \cdot \left\| \left(\frac{\partial A(t)}{\partial t} \right)_n \right\| + \left\| A(t_n) \right\| \cdot \left\| \left(\frac{\partial \vec{y}}{\partial t} \right)_n \right\| \\ &\leq \left\| \left(\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{d\vec{y}}{dt} \right) \right)_n \right\| \leq \left\| \left(\frac{d^2 \vec{y}}{dt^2} \right)_n \right\| = \left\| \vec{y}^{(2)}(t_n) \right\| \end{aligned} \quad (\text{II.3.3})$$

Finalement on montre que :

$$\frac{h^2}{2} \left\| \left(\frac{\partial \vec{f}}{\partial t} \right)_n \right\| \leq \frac{h^2}{2} \left\| \vec{y}^{(2)}(t_n) \right\|$$

On en conclut que :

$$\vec{T}_{n+1} = \pm \alpha \frac{h^2}{2} \vec{y}^{(2)}(t_n) \pm \frac{1}{12} h^3 \vec{y}^{(3)}(t_n) \pm \dots$$

où α est un coefficient de valeur absolue inférieure à 1 par (II.3.3). Mais on généralise en écrivant :

$$\vec{T}_{n+1} = O(h^2)$$

La résolution de (II.3.1) par (II.3.2) diminue l'ordre de la méthode, celle-ci est en effet à l'ordre 1. Cependant dans le cas des méthodes Euler explicite ou Euler implicite on a vu que

$$\vec{T}_{n+1} = \pm \frac{h^2}{2} \vec{y}^{(2)}(t_n) + \dots$$

On peut donc affirmer que la méthode (II.3.2) est plus précise, pour un même pas de temps h , que les 2 autres méthodes citées ci-dessus mais moins que (II.3.1). Le rapport de précision est définie par la valeur absolue de α soit par le majorant pour tous les pas de temps des termes $\left\| \left(\frac{\partial \vec{f}}{\partial t} \right)_{\vec{y}_n} \right\|$ définie précédemment.

$$\text{Si en effet } \left(\frac{\partial A(t)}{\partial t} \right)_{t_n} \equiv 0$$

sur un intervalle de temps la précision est celle de (II.3.1), ce qui est le cas pour des problèmes aéronomiques à variations diurnes quand l'intervalle de temps considéré se situe en dehors du lever ou du coucher de soleil. L'estimation de l'ordre de grandeur de ce paramètre α est difficilement réalisable. Si on veut augmenter la précision des résultats on doit :

- soit diminuer le pas de temps h
- soit augmenter l'ordre de la méthode

Cette dernière option a été adoptée par plusieurs auteurs tels que Runge-Kutta, Adams-Moulton, Gear (Lambert, 1974). La vérification de la précision de nos résultats sera faite à partir de la comparaison de ceux-ci avec ceux obtenus par la méthode de Gear.

II.3.1.2. Erreur globale

Il est évident qu'à chaque pas de temps de calcul, les erreurs d'arrondi existent. On peut ainsi définir l'erreur globale de troncature comme étant l'erreur commise en tenant compte des erreurs d'arrondi et des erreurs locales de troncature.

Si \vec{y}_{n+1} est la solution approximée (calculée) de la solution exacte $\vec{y}(t_{n+1})$, l'erreur globale aurait pour expression :

$$\vec{e}_{n+1} = \vec{y}(t_{n+1}) - \vec{y}_{n+1} \quad (\text{II.3.4})$$

Le problème qui se pose enfin pour toutes les méthodes numériques se base sur les questions suivantes :

- Comment vont se propager ces erreurs globales, seront-elles amplifiées à cause de l'utilisation de la méthode elle-même de telle façon que les résultats ne soient plus significatifs, ou tendront-elles vers zéro (quand on augmente la longueur totale de l'intervalle de temps d'intégration) et que les solutions ainsi calculées soient le plus près possible de la solution exacte.

De telles questions nous permettent de définir et d'analyser la stabilité de la méthode.

II.3.2. Stabilité de la méthode

Avant une telle étude rappelons la définition importante suivante à laquelle nous nous référons dans toute l'analyse numérique de notre méthode :

Définition

Pour l'équation différentielle

$$\frac{dy}{dt} = f(t,y)$$

si f est définie et continue en tout point (t,y) dans un domaine défini par $t_0 \leq t \leq t_n$ $-\infty < y < +\infty$, et s'il existe une constante L telle que pour tout point (t,y) et (t,y^*) appartenant au domaine D on ait :

$$| f(t,y) - f(t,y^*) | \leq L (y-y^*) \tag{II.3.5.a}$$

On dit que $f(y,t)$ est lipschitzienne (Henrici, 1964). Si f est continûment dérivable sur D par rapport à y un peut choisir L comme le majorant des dérivées par rapport à y en tout point de D de f , soit :

$$L = \sup_{(t,y) \in D} \left| \frac{\partial f}{\partial y} (t,y) \right|$$

Remarque : Pour un système $L = \sup_{(t,\vec{y}) \in D} \left\| \frac{\partial \vec{f}}{\partial \vec{y}} (t,\vec{y}) \right\|$

où dans ce cas $\frac{\partial \vec{f}}{\partial \vec{y}} (t,\vec{y})$ est la matrice jacobienne de \vec{f} par rapport à \vec{y} .

Pour la suite nous baserons aussi nos études sur une seule équation différentielle soit :

$$y_{n+1} - y_n = \frac{h}{2} (f_n + f_{n+1}) \quad n = 0,1,\dots \tag{II.3.5}$$

et nous en déduisons les propriétés relatives au système par généralisation.

Supposons que la solution théorique ou exacte de l'équation :

$$\frac{dy}{dt} = f(t,y)$$

soit $y(t)$

à tout instant t de l'intervalle d'intégration $[t_0, t_M]$

Si T_{n+1} est l'erreur globale de troncature on a vu que :

$$y(t_{n+1}) - y(t_n) = \frac{h}{2} [f(t_n, y(t_n)) + f(t_{n+1}, y(t_{n+1}))] + T_{n+1} \tag{II.3.6}$$

Si la suite $\{\hat{y}_n\}$ est la solution de (II.3.5) entachée d'erreurs d'arrondi au n -ième pas d'intégration notées E_{n+1} alors :

$$\hat{y}_{n+1} - \hat{y}_n = \frac{h}{2} [f(t_n, \hat{y}_n) + f(t_{n+1}, \hat{y}_{n+1})] + E_{n+1} \quad (\text{II.3.7})$$

En posant : $\psi_{n+1} = T_{n+1} - E_{n+1}$;
 $\hat{e}_n = y(t_n) - \hat{y}_n$ et en considérant l'égalité dans la condition de Lipschitz de la définition précédente (II.3.5a) sur f , on obtient :

$$\hat{e}_{n+1} - \hat{e}_n = \frac{h}{2} \left[\frac{\partial f}{\partial t}(t_n, \xi_n) \hat{e}_n + \frac{\partial f}{\partial y}(t_{n+1}, \xi_{n+1}) \hat{e}_{n+1} \right] + \psi_{n+1} \quad (\text{II.3.8})$$

où

$$\xi_{n+j} \in]\hat{y}_{n+j}, y(t_{n+j})[\text{ si } \hat{y}_{n+j} < y(t_{n+j})$$

$$j=0,1$$

$$\text{ou } \xi_{n+j} \in]y(t_{n+j}), \hat{y}_{n+j}[\text{ si } y(t_{n+j}) < \hat{y}_{n+j}$$

$$j=0,1$$

Si on majore chaque valeur de $\frac{\partial f}{\partial y}(t_n, \xi_n)$ et de $\frac{\partial f}{\partial y}(t_{n+1}, \xi_{n+1})$ par la valeur λ telle que :

$$\lambda = \epsilon \cdot \max \left(\left| \frac{\partial f}{\partial t}(t_n, \xi_n) \right|, \left| \frac{\partial f}{\partial y}(t_{n+1}, \xi_{n+1}) \right| \right)$$

$$\text{où } \epsilon = \text{signe} \left[\frac{\partial f}{\partial t}(t_n, \xi_n) \right] \text{ si } |\lambda| = \left| \frac{\partial f}{\partial t}(t_n, \xi_n) \right|$$

ou

$$\epsilon = \text{signe} \left[\frac{\partial f}{\partial y}(t_{n+1}, \xi_{n+1}) \right] \text{ si } |\lambda| = \left| \frac{\partial f}{\partial y}(t_{n+1}, \xi_{n+1}) \right|$$

et ψ_{n+1} par une valeur supposée constante ψ , on obtient l'équation sur l'erreur globale d'un pas de temps à l'autre par :

$$\left(1 - \frac{h}{2} \lambda\right) \hat{e}_{n+1} + \left(-1 - \frac{h}{2} \lambda\right) \hat{e}_n = \psi$$

dont la solution générale s'écrit (Ralston, 1965).

$$\hat{e}_n = \alpha r^n - \frac{\psi}{h\lambda} \quad \text{où } r = \frac{1 + \frac{h}{2} \lambda}{1 - \frac{h}{2} \lambda} \quad (\text{II.3.9})$$

α étant une constante arbitraire.

A chaque pas d'intégration d'indice n , l'erreur globale commise est :

$$\hat{e}_n = \alpha r^n + \text{cte} \quad \text{dépendant de } n.$$

D'après la condition de d'Alembert \hat{e}_n croît si $|r| > 1$ et décroît dans le cas contraire pour qu'il n'y ait pas accumulation d'erreurs quand $n \rightarrow \infty$ il faut et il suffit que sur l'axe réel, en posant $\bar{h} = h\lambda$:

$$\bar{h} \in] - \infty, 0] = I \text{ dans ce cas } |r| \leq 1 \text{ si } h \rightarrow 0$$

Cet intervalle est appelé intervalle de stabilité absolue de la méthode du trapèze.

Remarquons que $\bar{h} = h\lambda < 0$ implique que $\lambda < 0$ puisque dans notre cas h est toujours positif.

Pour ne pas amplifier et propager les erreurs globales, il n'existe alors aucune condition sur le pas de temps h si λ est toujours < 0 .

Enfin pour le système et pour (II.3.1) du paragraphe II.3 les équations sur les erreurs sont établies de façon analogue à la précédente (paragraphe II.3.1).

$$\sum_{j=0}^{k=1} [\alpha_j I - h\beta_j \Lambda_n] \vec{e}_{n+j} = \vec{\phi} \quad (\text{II.3.10})$$

où $J_n = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\vec{y}_n}$ la matrice jacobienne

et

$$a) P^{-1} J_n P = \Lambda_n = \begin{Bmatrix} \lambda_1 & & 0 \\ & \lambda_2 & \\ 0 & & \dots & \\ & & & \lambda_m \end{Bmatrix}$$

$\lambda_i, i=1, \dots, m$ les valeurs propres de J_n .

b) $\vec{e}_{n+j} = P \vec{e}_{n+j}$ est le vecteur erreur globale

c) $\vec{\phi} = P^{-1} \vec{\psi}$ avec $\vec{\psi}$: le vecteur erreur totale commise au pas n (sur l'intégration).

Dans ce cas la condition de stabilité absolue est remplacée par :

Toutes les valeurs propres de J_n doivent être <0 (ou ont des parties réelles <0).

La question qui se pose est :

- la résolution de (II.3.1) par (II.3.2) du paragraphe II.3 déstabilise-t-elle le système ? Par l'équation-test suivante en considérant la version scalaire (II.3.1) et (II.3.2)

$$y = \lambda y \quad \lambda = \text{cte} ; \text{ montrons que la réponse est non.}$$

Dans ce cas $\frac{\partial f}{\partial t} = \lambda$ et (II.3.2.) s'écrit :

$$y_{n+1} \left(1 - \frac{h}{2} \lambda \right) = y_n$$

avec $\hat{e}_n = \alpha r^n + \text{cte}$

$$\text{où } r = \left(1 - \frac{h}{2} \lambda \right)^{-1}$$

La condition de la stabilité absolue s'écrit : $|r| < 1$ se traduit sur l'axe réel par : $\bar{h} = h\lambda > 4$ ou $\bar{h} < 0$ (sans dimension).

Comme la condition de stabilité absolue de la méthode de base est $\bar{h} < 0$, par conséquent au lieu de la déstabiliser, l'équation de résolution, à augmenté la longueur de son intervalle de stabilité absolue par $\bar{h} > 0$.

Pour les systèmes, on peut en conclure que :

- Comme $\vec{\phi}$ a m composantes, chaque équation scalaire de II.3.10 restant indépendante entre elles par le fait que I et A sont 2 matrices diagonales, obéira à :

$$\text{Re}(h\lambda_i) > 4 \quad i = 1, \dots, m \quad \text{où}$$

$$\text{Max } |\text{Re}(h\lambda_i)| > 4$$

$$\text{et } \text{Re}(h\lambda_i) \leq 0$$

(II.3.11)

II.3.3. Résumé des caractéristiques de la méthode semi-implicite symétrique :

Dans une première approche théorique, les 2 principales caractéristiques étudiées précédemment de la méthode SIS sont :

a) Au point de vue précision

Elle est théoriquement moins précise que la méthode de base (II.3.1) mais sous certaines conditions elle se rapproche davantage de la précision de cette méthode (la précision se trouve légèrement affectée au niveau du coucher et lever du soleil pour les problèmes aéronomiques).

b) Au point de vue stabilité

Elle ne propage et n'amplifie ni les erreurs locales ni les erreurs globales et améliore la condition de stabilité absolue de la méthode de base (II.3.1) en augmentant son intervalle de stabilité absolue telle que :

$$\bar{h} = h \lambda \epsilon \quad]-\infty, 0 [\quad 4, + \infty [$$

au lieu de

$$\bar{h} = h \lambda \epsilon \quad] - \infty, 0 [$$

Dans les chapitres suivants, nous étudierons les caractéristiques des systèmes dits "stiff" et nous y mentionnerons que les problèmes aéronomiques à variations diurnes sont généralement très "stiff".

Après ce chapitre, nous appliquerons notre méthode à un système photo-chimique simple pour pouvoir approfondir de façon pratique les 2 caractéristiques précédentes afin de mieux comprendre le comportement de la méthode SIS.

II.4. LES SYSTEMES "STIFF"

De tels systèmes sont rencontrés en aéronomie et en particulier dans les problèmes à variations diurnes que nous avons à résoudre. Ils sont définis de la façon suivante :

Considérons un système d'équations différentielles linéaires homogènes à coefficients constants suivants :

$$\frac{d\vec{y}}{dt} = A\vec{y} \quad \text{où} \quad \vec{y} = (y_1, y_2, \dots, y_m)^T \quad (\text{II.4.1})$$

et A une matrice carrée d'ordre m appartenant à L (R^m, R^m)

L : espace des matrices carrées d'ordre m ;

auquel on adjoint des conditions initiales suivantes :

$$\vec{y}(t_0) = \vec{y}_0 = (y_{01}, y_{02}, \dots, y_{0m})^T$$

Le problème à valeurs initiales a pour solutions (Mitchell, 1969) :

$$\vec{y}(t) = \sum_{j=1}^m k_j e^{\lambda_j (t-t_0)} \vec{e}_j$$

ou

$$\vec{y}(t) = \sum_{j=1}^m K_j e^{\lambda_j t} \vec{c}_j$$

(II.4.2)

$$K_j = k_j e^{-\lambda_j t_0}$$

où λ_j et \vec{c}_j (j=1,2, ..., m) sont respectivement les valeurs propres et les vecteurs propres correspondants de la matrice A, k_j sont des coefficients dépendant de \vec{y}_0 .

Supposons alors que la condition de stabilité absolue soit réalisée (exemple : chapitre II.2, pour l'équation II.2.12 on a vu que la condition est : $\text{Re}(\lambda_j) < 0$ quel que soit j) pour ce système quel que soit une méthode utilisée.

Dans le cas général, les valeurs propres de A sont complexes puisque A n'est pas forcément symétrique (Lascaux et al., 1986).

Posons alors $\lambda_{\min}(A) = \min |\operatorname{Re}(\lambda_j)|$; $j=1,2,\dots,m$
 $\lambda_{\max}(A) = \max |\operatorname{Re}(\lambda_j)|$; $j=1,2,\dots,m$

et définissons

$$r_s = \frac{\lambda_{\max}(A)}{\lambda_{\min}(A)} \text{ comme une grandeur appelée rapport de "stiffness".}$$

On dit qu'un système est "stiff" si ce rapport est très supérieur à 1.

La particularité de tels systèmes est la suivante :

La solution (II.4.2) contient des termes à évolution exponentielle différente suivant les valeurs de λ_j , $j=1,2,\dots,m$. Cette différence est maximale pour les deux termes relatifs à $\lambda_{\max}(A)$ et $\lambda_{\min}(A)$ dont les valeurs absolues des constantes d'échelle correspondantes sont : $\frac{1}{\lambda_{\max}(A)}$ et $\frac{1}{\lambda_{\min}(A)}$

Pour résoudre numériquement (II.4.1) il est nécessaire que la méthode utilisée puisse "suivre" et bien simuler l'évolution de tous ces termes soit au mieux l'évolution des 2 termes précédents, respectivement à plus faible et à plus grande constante d'échelle.

Ceci signifie en particulier que dans le cas de la méthode Euler explicite le pas de temps d'intégration doit obéir à la condition sine qua non :

$$h \leq \frac{2}{\lambda_{\max}(A)} = h_{\text{lim}} \lll 1 \text{ (seconde)}$$

Pour illustrer ce propos reprenons l'exemple donné par Gear :

$$\frac{d\vec{y}}{dt} = A\vec{y} \quad \vec{y} = (y_1(t), y_2(t))^T$$
$$\vec{y}(t=0) = \vec{y}_0 = (1,0)^T$$

où $A = \begin{pmatrix} 998 & 1998 \\ -999 & -1999 \end{pmatrix}$

dont la solution exacte est :

$$\vec{y}(t) = B\vec{h}(t) \quad \text{avec} \quad B = \begin{pmatrix} 2 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$$

et

$$\vec{h}(t) = (e^{-t}, e^{-1000t})^T$$

Les valeurs propres de A sont : $\lambda_1 = -1$ et $\lambda_2 = -1000$ on en déduit :
 $r_s = 10^3 \gg 1$.

Les vecteurs propres associés à ces valeurs propres sont :

$$\vec{C}_1 = (2, -2)^T \quad \vec{C}_2 = (-1, 1)^T$$

Ainsi :

$$\begin{cases} 1y(t) = 2e^{-t} - e^{-1000t} \\ 2y(t) = -e^{-t} + e^{-1000t} \end{cases}$$

La figure (II.4.1) nous montre la courbe correspondant aux solutions analytiques de $1y(t)$ et aux solutions calculées par Euler explicite ne respectant pas la condition sine qua non précédente :

$$h \leq h_{lim}$$

On constate les instabilités se manifestant par l'amplification des erreurs globales avec le temps dans les solutions numériques obtenues par la méthode d'Euler explicite.

II.5. LES AUTRES METHODES (autres que GEAR)

Ce paragraphe est consacré à l'énumération des autres méthodes classiques, à part celle de Gear, déjà utilisées en aéronomie.

Reprenons l'équation différentielle vectorielle suivante :

$$\frac{d\vec{y}}{dt} = \vec{f}(t, \vec{y}) \tag{II.5.1}$$

où pour des problèmes aéronomiques \vec{f} contient les termes de perte et de production de toutes les espèces chimiques.

Plusieurs auteurs ont déjà appliqué différentes méthodes pour résoudre de tels systèmes.

Nous décrirons sommairement ici certaines d'entre elles.

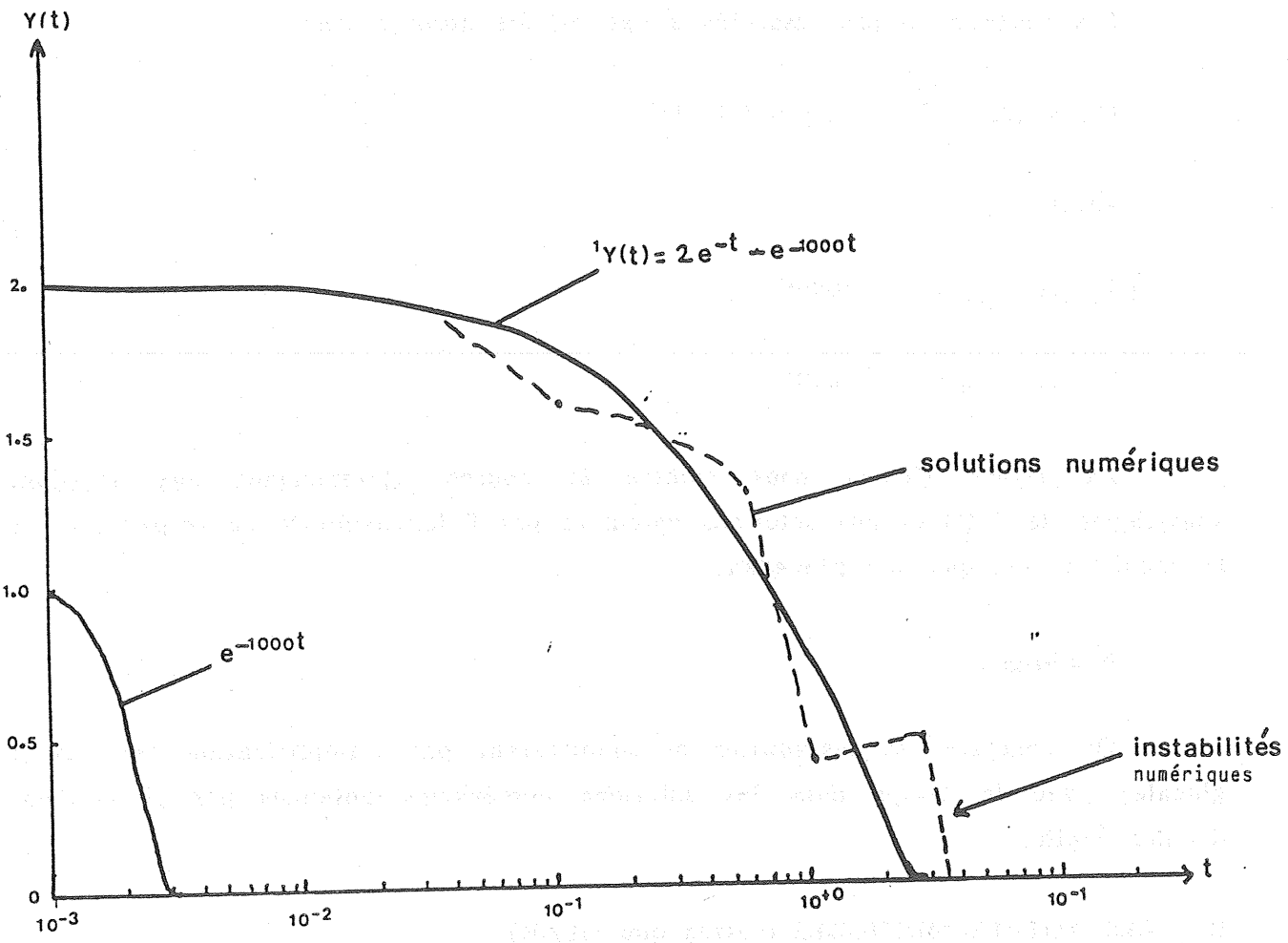


Figure II.4.1. Exemple d'instabilités numériques par l'utilisation de la méthode d'Euler explicite pour résoudre $y' = \lambda y$.

II.5.1. La méthode d'Euler explicite

Dans ces méthodes, le terme $\vec{f}(t, \vec{y})$ est calculé au temps du précédent pas de calcul soit t_n . Après application des différences finies on écrira l'équation (II.5.1) sous la forme :

$$\vec{y}_{n+1} - \vec{y}_n = h_n \vec{f}(t_n, \vec{y}_n)$$

$$n = 0, 1, 2, \dots$$

$$h_n = t_{n+1} - t_n$$

La résolution est immédiate puisque le second membre est connu. Comme le système est "stiff", une sévère restriction doit être imposée au pas d'intégration h_n afin d'assurer la condition de stabilité absolue qui est pour ces méthodes (Richtmeyer, 1967) :

$$h_n \leq \frac{2}{\max_{j=1,2,\dots,m} |\operatorname{Re}(\lambda_j)|} \quad (\text{seconde}) = h_{\min} \quad (\text{voir annexe 5.1})$$

λ_j ; $j=1,2,\dots,m$ sont les valeurs propres de la matrice jacobienne $J = \frac{\partial \vec{f}}{\partial \vec{y}}$.

Comme on l'a vu dans le paragraphe (II.4) :

$$\max_{j=1,2,\dots,m} |\operatorname{Re}(\lambda_j)| \gg 1$$

de telle façon que h_{\min} peut atteindre la microseconde. Si le but de l'étude est de chercher l'évolution des constituants minoritaires pendant plusieurs mois, voire des années, les conditions normales actuelles d'utilisation d'un ordinateur où d'un super-ordinateur imposant des temps de calcul prohibitifs nous obligent à abandonner cette méthode malgré sa simplicité.

II.5.2. La méthode Euler-implicite

Dans ces méthodes le terme $\vec{f}(t, \vec{y})$ est écrit au temps courant soit :

$$\vec{y}_{n+1} - \vec{y}_n = h_n \vec{f}(t_{n+1}, \vec{y}_{n+1}) \quad (\text{II.5.2})$$

La résolution n'est plus immédiate, mais la méthode est inconditionnellement stable (Richmeyer, 1967) au sens de la stabilité absolue.

Si des termes non linéaires existent dans le second membre et qu'on utilise une méthode itérative pour résoudre le système tel que :

$$\vec{y}_{n+1}^{[i+1]} = h_n \vec{f}(t_{n+1}, \vec{y}_{n+1}^{[i]}) + \vec{y}_n \quad (\text{II.5.3})$$

on sait (Henrici, 1962) que la convergence au sens de iterations est assurée par la condition :

$$0 \leq L h_n \leq 1 \quad (\text{II.5.4})$$

où L est la constante de Lipschitz de \vec{f} relativement à \vec{y} . (voir définition). Dans le cas des problèmes aéronomiques (à variations diurnes) qui sont "stiff",

L est $\gg 1$, et la condition (II.5.4) peut être beaucoup plus sévère que celle imposée par l'utilisation d'une méthode explicite.

C'est une telle méthode que nous avons tenté de développer précédemment (Ramaroson, 1985) et nous montrons ici quelques résultats compilés.

La figure II.5.1 montre le cas de la concentration du monoxyde de chlore (ClO) qui présente non seulement de fortes oscillations mais aussi une difficulté de convergence (le pas d'intégration utilisé étant de $h_n=200s$).

Si on diminue le pas h_n , les oscillations diminueront d'amplitude mais la tendance générale restera croissante (Ramaroson, 1985).

Par contre, pour le cas de l'ozone (Fig. II.5.2) la méthode itérative converge rapidement.

On peut en conclure que la convergence, si elle existe, nécessiterait un très grand nombre d'itérations pour certains composés.

Ces problèmes de convergence au sens des itérations nous ont obligé à délaisser cette méthode au profit de celle que nous avons décrite précédemment.

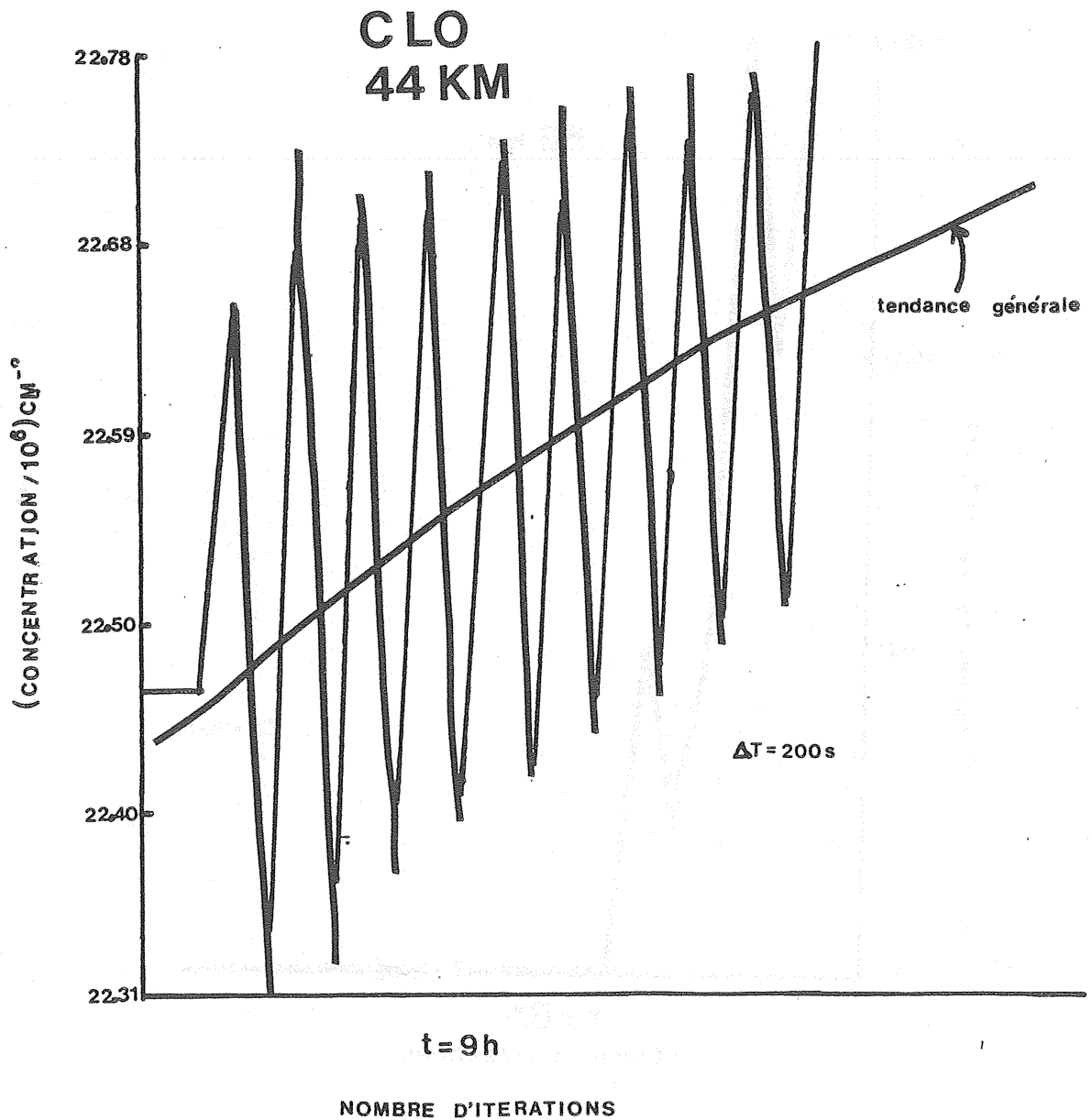


Figure II.5.1. Variation de la concentration de CLO en fonction des itérations pour un pas de temps de 200 s à 9 h locales.

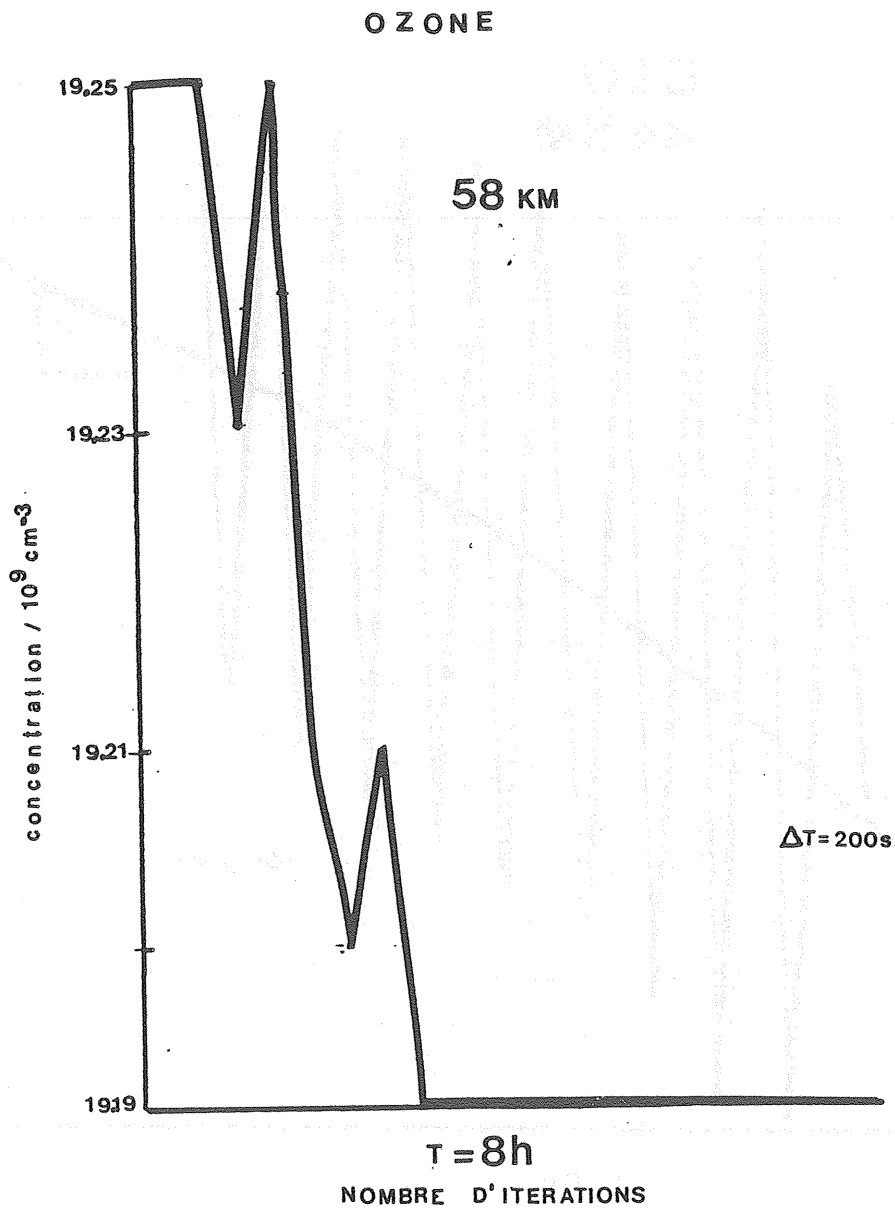


Figure II.5.2. Variation de la concentration de O_3 en fonction des itérations pour un pas de temps de 200 s à 8 h locales.

II.5.3. Les méthodes semi-implicites

De telles méthodes n'ont pas de définition exacte, l'analyse linéaire de leur stabilité est ainsi difficilement réalisable. Mais certains auteurs ont pu montrer, non de façon rigoureuse, mais par des exemples que ces méthodes sont stables mais conditionnellement.

On peut considérer une méthode comme semi-implicite si dans le terme $\vec{f}(t, \vec{y})$ on fait intervenir \vec{y}_{n+1} , \vec{y}_n , t_{n+1} et t_n suivant une certaine combinaison (dès fois choisie au hasard). Par exemple on peut écrire :

$$a) \vec{y}_{n+1} = \vec{y}_n + h_n \left[\vec{f}(t_{n+1}, \vec{y}_n) + \left(\frac{\partial \vec{f}}{\partial \vec{y}} \right)_{\vec{y}_n} (\vec{y}_{n+1} - \vec{y}_n) \right]$$

b) Pour les systèmes aéronomiques décrits par un ensemble d'équations de continuité pouvant s'écrire :

$$\frac{dn_i}{dt} = P_i - n_i L_i \quad i=1,2, \dots$$

où n_i est la concentration du ième composé.

P_i , L_i sont les termes de pertes et production du ième composé.

$$\frac{dn_i}{dt} = \xi [P_i(j) - n_i(j) L_i(j)]$$

$$+ (1-\xi) [P_i(j+1) - n_i(j+1) L_i(j+1)]$$

$$0 \leq \xi \leq 1$$

avec j l'indice du pas d'intégration sur le temps.

j : correspondant au temps t_n

$j+1$: correspondant au temps t_{n+1}

Il n'est pas donc assuré que de telles méthodes soient stables. Cette technique a été utilisée par (Shimazaki, 1984) et par (Turco, Whitten, 1974).

$$c) \frac{dn_i}{dt} = P_i(j) - n_i(j+1) L_i(j)$$

j étant l'indice sur le temps.

De telles méthodes ont été bien décrites par ailleurs dans (Ramaroson, 1985). C'est la méthode utilisée par (Shimazaki et Ogawa, 1974) qui conduit à la méthode dite des familles.

II.6. COMPARAISON SOMMAIRE DES CARACTERISTIQUES DE CES DIFFERENTES METHODES AVEC CELLES DE LA METHODE SIS

II.6.1. Précision

On a vu que :

- d'une part la formule d'Euler explicite qui appartient à la famille des méthodes linéaires à un pas possède les caractéristiques suivantes :

$$\text{ordre : } p=1 \quad ; \quad c_{p+1} = \frac{1}{2}$$

de même pour la méthode d'Euler implicite :

$$\text{ordre : } p=1 \quad ; \quad c_{p+1} = -\frac{1}{2} \text{ (constante d'erreur)}$$

- d'autre part, parmi toutes les méthodes implicites linéaires à 1 pas, la formule du trapèze s'avère la plus précise, et possède les caractéristiques suivantes :

$$\text{ordre : } p=2 \quad ; \quad c_{p+1} = -\frac{1}{2} \text{ (constante d'erreur)}$$

On peut en conclure que parmi les méthodes linéaires à 1 pas la méthode la plus précise est celle du trapèze (II.3.1).

II.6.2. Stabilité

On a vu aussi que la stabilité absolue d'Euler explicite est conditionnelle et que, à un temps donné de l'intervalle total d'intégration :

$$h \leq \frac{2}{\max_{j=1,2,\dots,m} |R_e(\lambda_j)|}$$

où $[\lambda_j]$ sont les valeurs propres de la matrice jacobienne $\frac{\partial f}{\partial y}$. Par conséquent, pour les systèmes "stiff", cette restriction est très sévère.

Son intervalle de stabilité absolue étant $[-2,0]$ sur l'axe réel (pour $h\lambda = \bar{h}$).

Celle d'Euler implicite (voir annexe II.6.1) est presque inconditionnelle puisque son intervalle de stabilité absolue est $]-\infty,0[\cup]2,+\infty[$ sur l'axe réel. Le choix de \bar{h} est très large mais la précision peut se trouver affectée si h est trop grand.

Celle de la formule du trapèze exige seulement $\forall j \quad h\lambda_j \leq 0$ soit $\lambda_j \leq 0$ puisque $h \geq 0$. Or cette condition doit être aussi respectée par toutes les autres méthodes.

II.6.3. Résolution

La méthode d'Euler explicite se résout directement puisque le second membre des équations à résoudre soit $\vec{f}(t, \vec{y})$ est connu.

Celle d'Euler implicite et la formule du trapèze peuvent être résolues par itération directe, pour des systèmes "stiff", étant donné la valeur très large de la constante de Lipschitz, la condition de convergence au sens des itérations impose un choix de h beaucoup plus sévère (particulièrement pour la formule du trapèze (Mitchel, 1969) qu'imposera la conditions de stabilité absolue pour Euler explicite.

La méthode semi-implicite étudiée en II.5.3 formule C) donne des solutions immédiates et par conséquent sera beaucoup plus rapide que les méthodes implicites résolues de façon itérative (et ce pour un même pas d'intégration).

II.6.4. Conservation des atomes

Considérons une famille de composés chimiques (statique par exemple pour raison de simplification) constituant un système fermé. Si le nombre total des atomes de cette famille ne varie pas par application d'une certaine méthode mathématique pour chercher l'évolution de chaque membre de la famille, on dira que la méthode conserve le nombre d'atomes. Shimazaki et Laird, 1970 donnent l'exemple d'un système composé de deux réactions chimiques pour expliquer ce phénomène.



Supposant que le système est statique est que O_3 et O^3P ne varient pas avec le temps, les équations de continuité des composés OH et H s'écrivent :

$$\frac{d(\text{OH})}{dt} = -k_1 [\text{OH}] [\text{O}^3\text{P}] + k_2 [\text{H}] [\text{O}_3] \tag{II.6.2}$$

$$\frac{d(\text{H})}{dt} = k_1 [\text{OH}] [\text{O}^3\text{P}] - k_2 [\text{H}] [\text{O}_3]$$

Si on pose $(\sum H)_t = (OH + H)_t$

On remarque tout de suite que $\frac{d}{dt} \sum H = 0$

Soit $(\sum H)_{t+\Delta t} = (\sum H)_t$ si l'intégration se fait sur $[t, t+\Delta t]$.

Toute méthode doit en principe conserver cette égalité. Ces 2 équations de continuité s'écrivent

$$\frac{dn_i}{dt}(t) = P_i(t) - n_i(t) L_i(t) = Q_i(t)$$

$$\text{Si } \frac{dn_i}{dt} \rightarrow \frac{1}{\Delta t} (n_i(t+\Delta t) - n_i(t)),$$

les méthodes d'Euler explicite et d'Euler implicite donnent immédiatement

$$(\sum H)_{t+\Delta t} = (\sum H)_t$$

Par contre en appliquant la méthode semi-implicite décrite au chapitre II paragraphe II.5.3 c), soit P_i et L_i pris à l'instant t on obtient :

$$n_i(t+\Delta t) - n_i(t) = \Delta t [P_i(t) - n_i(t+\Delta t) L_i(t)]$$

On obtient :

$$(\sum H)_{t+\Delta t} = (\sum H)_t + \epsilon, \text{ avec :}$$

$$\epsilon = \frac{[k_2(O_3) - k_1(O)] k_2(O_3)(H)_t - k_1(O)(OH)_t}{(1+k_2(O_3) \Delta t) (1+k_1(O)\Delta t)} (\Delta t)^2$$

A chaque intervalle $[t, t+\Delta t]$, ce terme entachera la somme des membres de la famille (ici famille de l'hydrogène) et probablement va s'accumuler à travers toutes les solutions dans tous les intervalles d'intégration affectant ainsi les membres de cette famille. Si l'intégration s'effectue sur un intervalle de temps assez long, les résultats obtenus seront non significatifs et des corrections doivent être effectuées (Turco et Whitten, 19) à chaque pas de temps sur la concentration totale de la famille.

Enfin pour la méthode que nous avons utilisée, appliquons la méthode semi-implicite symétrique (II.2.16) sur les équations différentielles (II.6.2) précédentes en supposant cette fois-ci que O_3 et O^3P varient en fonction du temps.

Notons : indice 1 le temps $t+\Delta t$ et $\Delta t=h$,
indice 0 le temps t .

On obtient, en rajoutant les 2 équations de continuité suivantes :

$$\frac{dO_3}{dt} = - k_2(H)(O_3)$$

$$\frac{d(O)}{dt} = - k_1 (OH)(O)$$

$$(OH)_1 - (OH)_0 = \left\{ - \frac{k_1}{2} (OH)_1 (O)_0 - \frac{k_1}{2} (OH)_0(O)_1 + \frac{k_2}{2} (H)_1(O_3)_0 + \frac{k_2}{2} (H)_0 (O_3)_1 \right\} \Delta t$$

$$(H)_1 - (H)_0 = \left\{ \frac{k_1}{2} (OH)_1 (O)_0 + \frac{k_1}{2} (OH)_0(O)_1 - \frac{k_2}{2} (H)_1(O_3)_0 - \frac{k_2}{2} (H)_0 (O_3)_1 \right\} \Delta t$$

$$(O_3)_1 - (O_3)_0 = \left\{ - \frac{k_2}{2} (H)_1 (O_3)_0 - \frac{k_2}{2} (H)_0(O_3)_1 \right\} \Delta t$$

$$(O)_1 - (O)_0 = \left\{ - \frac{k_1}{2} (OH)_1 (O)_0 - \frac{k_1}{2} (OH)_0(O)_1 \right\} \Delta t$$

En résolvant ce système fermé d'équations pour chercher $[X]_1$, X étant un composé donné, on vérifie aisément que :

$$(\sum H)_{t+\Delta t} = (\sum H)_t$$

Ce qui montre que la méthode semi-implicite symétrique conserve bien les atomes. On peut en conséquence, effectuer de longues intégrations sans aucune correction à chaque pas de temps. De telles intégrations sont nécessaires pour la simulation à 1 ou 3 dimensions, à moyen ou à long terme, des espèces minoritaires de l'atmosphère.

II.7. EXEMPLE D'APPLICATION DE LA METHODE SIS AUX PROBLEMES AERONOMIQUES

II.7.1. Essai d'analyse linéaire de la stabilité de la méthode SIS

Dans les problèmes aéronomiques, rappelons-le, le système d'équations différentielles :

$$\frac{d\vec{y}}{dt} = \vec{f}(t, \vec{y})$$

est dans la plupart non linéaire. On a vu précédemment que l'analyse du "stiffness" du problème repose sur l'étude des valeurs propres (ou du rapport de "stiffness" r_s) de la matrice jacobienne fonction du temps :

$$J(t) = \frac{\partial \vec{f}}{\partial \vec{y}}(t, \vec{y}) \quad (\text{de } \vec{f} \text{ relativement à } \vec{y}).$$

Les valeurs propres de celle-ci dépendent aussi du temps t . L'analyse de la stabilité de notre méthode pour de tels problèmes n'est pas triviale, mais l'approche linéaire comme on l'a faite précédemment sous certaines conditions est valable, ces conditions sont :

a) l'intervalle d'intégration (T_0, T_f) est subdivisée en M intervalles I_i de longueur h_i (h_i peut être différent de h_j quand $i \neq j$).

b) On admet que I_i est choisi de telle façon que :

$$\text{div } \vec{f}(t, \vec{y}) \equiv 0 \text{ soit}$$

$$\det J(t) \equiv \text{constant}$$

(d'après le théorème de Liouville, 1938).

On peut aussi analyser la stabilité de la méthode par la relation :

$$\frac{\vec{y}_{i+1} - \vec{y}_i}{h_i} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \vec{f}}{\partial \vec{y}} \right)_i \vec{y}_{i+1} \quad (\text{d'après la formule II.2.16}) \quad (\text{II.7.1})$$

qui peut être assimilée à la discrétisation de l'équation différentielle vectorielle :

$$\frac{d\vec{y}}{dt} = A' \vec{y} \quad \text{où } A' = \frac{J(t_i)}{2} \quad (\text{II.7.2})$$

La relation (II.7.2) est traitée implicitement ici dans l'intervalle I_n . Si sur une partie de l'intervalle total (T_0, T_f) définie par l'ensemble de m sous-intervalles

adjacents tel que $I_m = \bigcup_i I_i$ ($i=1,2,\dots,m$), la variation relative du jacobien est faible (ce qui peut être le cas des variations diurnes quand le calcul se trouve loin des lever et coucher du soleil) soit :

$$\frac{d}{dt} \ln \left| \frac{J(t)}{2} \right| \equiv 0 \text{ où } \left| \frac{J(t)}{2} \right| = \det \left| \frac{J(t)}{2} \right| \text{ alors dans ces intervalles}$$

de temps I_m , la méthode est absolument stable.

Par contre au niveau du lever ou coucher du soleil (ceci ne concerne qu'un intervalle de temps très court), la condition de Liouville $\frac{d}{dt} \ln \left| \frac{J(t)}{2} \right| = 0$ n'est plus théoriquement vraie surtout si le pas choisi à ce niveau est excessivement grand. Des instabilités locales peuvent alors apparaître pendant ces très courts intervalles de temps dues à l'erreur qu'on commet en affirmant que :

$$\frac{d}{dt} \ln \left| \frac{J(t)}{2} \right| = 0$$

Mais ces instabilités ne se propagent pas, le traitement numérique de (II.7.1) par (II.7.2) étant implicite.

On peut en conclure que l'étude pratique de la stabilité de la méthode peut être basée sur l'approximation (II.7.2) et nous nous référerons toujours à cette équation pour les analyses numériques de nos résultats.

II.7.2. Analyse pratique de la précision

On a vu que,

$$T_{n+1} = \pm \frac{\alpha}{12} h^2 \vec{y}^{(2)}(t_n) + \dots \text{ on } |\alpha| \leq 1$$

ou en négligeant les termes en h^p quand $p \geq 3$ on a :

$$\vec{T}_{n+1} \equiv \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_n = \vec{y}_n \left(\frac{\partial}{\partial t} A(t) \right)_n \text{ avec} \quad (II.7.3)$$

$$A(t) = \frac{J_n}{2} = \frac{J(t_n)}{2} \text{ (pour } i=n)$$

Analysons la précision en étudiant le comportement du rayon spectral de la matrice $A(t)$ (voir annexe II.7-1). Cette analyse est basée sur la majoration de $\|\vec{T}_{n+1}\|_v$.

On en a déduit que :

$$\|\vec{T}_{n+1}\|_v \leq \|\vec{y}_n\|_v \left[\frac{\partial}{\partial t} [(\lambda(A(t)))] \right]_n$$

ou à la limite

$$\|\vec{T}_{n+1}\|_v \leq \|\vec{y}_n\|_v \left[\frac{\partial}{\partial t} (\lambda_{\max}(A(t))) \right]_n \quad (II.7.4)$$

Le comportement du vecteur erreur locale \vec{T}_{n+1} dépend de la variation avec le temps t des valeurs propres de la matrice $A(t) = \frac{J(t)}{2}$ en supposant que $\|\vec{y}_n\|_v = \text{constante}$.

Sur tout l'intervalle (T_0, T_f) , les erreurs locales $\{\|\vec{T}_{n+1}\|, n=0,1,\dots\}$ peuvent être majorées par :

$$\text{Maj} = \max_{n=0,1,\dots} \left\{ \left(\frac{\partial}{\partial t} \left[\lambda \left(\frac{J(t)}{2} \right) \right] \right)_n \right\} \quad (\text{II.7.5})$$

Si sur deux intervalles adjacents une des valeurs propres de $A(t) = \frac{J(t)}{2}$ possède une très grande variation, chaque composante de \vec{T}_{n+1} serait alors entachée d'erreur locale plus importante et par le biais de l'équation sur l'erreur globale (3.10), cette erreur se rajoute aux erreurs globales et évidemment la précision des résultats diminuent. Mais de tels problèmes peuvent être palliés par la diminution du pas de temps seulement localement.

II.7.3. Applications à un système photochimique

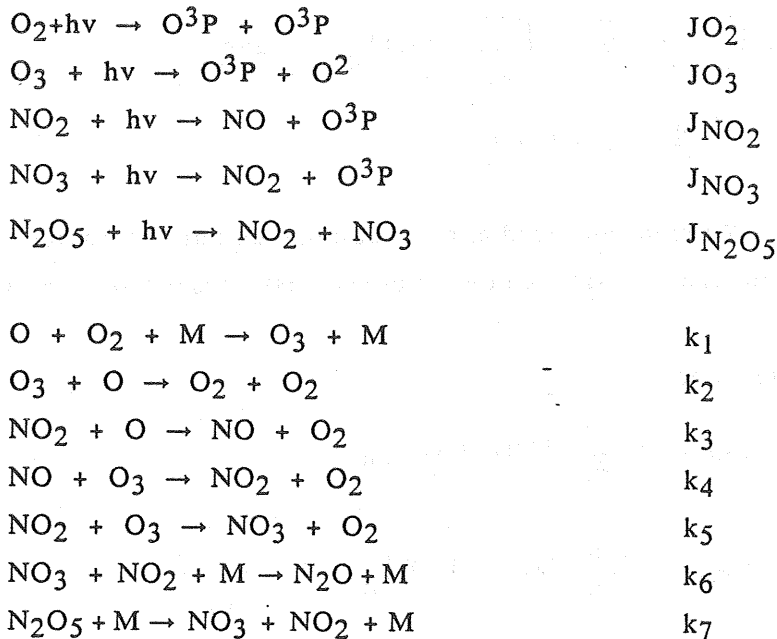
II.7.3.1. Le système photochimique

Pour illustrer ces études théoriques de la méthode semi-implicite symétrique (SIS), nous l'avons appliquée à un problème aéronomique statique (sans transport) où le système photochimique est constitué :

- des composés suivants :



- des réactions formant un système SR1



Les composés O_3 , O_2 , N_2 et la température sont supposés constants et comme le nombre d'inconnus est de cinq, l'ordre de la matrice, $J(t_i)$, quelque soit t_i est aussi de 5.

Chaque inconnu possède une équation de continuité que nous ne développons pas ici et on les résout par la méthode SIS en y adjoignant des valeurs initiales.

On obtient le système suivant :

$$\frac{d\vec{y}}{dt} = \vec{f}(t, \vec{y})$$

$$\vec{y}(t=t_0)$$

avec

$$\vec{f} = (1f, 2f, 3f, 4f, 5f)$$

$$\vec{y} = (1y, 2y, 3y, 4y, 5y)$$

$$\vec{y}(t=t_0) = (1y_0, 2y_0, 3y_0, 4y_0, 5y_0)$$

où $1f = P_i - n_i L_i$, P_i et $n_i L_i$ sont les termes de perte et production de l'espèce d'indice $i = 1, \dots, 5$.

Après quelques jours d'intégration, afin d'aboutir à un équilibre cyclique, nous avons tracé sur la figure II.7.1, a,b,c les variations diurnes :

- de certaines valeurs propres de la matrice jacobienne $\frac{J(t)}{2}$ sur une journée (surtout celles qui localement possèdent des grandes variations).

- des rapports de mélange de 4 composés inconnus tels que : NO , NO_2 , NO_3 , N_2O_5 .

II.7.3.2. Résultats et discussions

La figure II.7.1a nous montre les variations sur une journée de 3 des 5 valeurs propres de la matrice $\frac{J(t)}{2}$. On remarque les fortes variations de celles-ci au niveau des crépuscules où les coefficients de photodissociation $J_i(t)$ varient aussi très rapidement.

La table II.7.1 nous liste les parties réelles de toutes les valeurs propres, leur partie imaginaire étant nulle, au niveau du coucher du soleil suivant un pas de temps de 30 mn environ.

De ces premiers résultats on peut calculer deux rapports de "stiffness" minimal et maximal tels que $r_s(\min)$ et $r_s(\max)$. On remarque alors que le système SR1 formé par ces 5 inconnus est très "stiff", $r_s(\min) = .2 E+18 \gg 1 (s^{-1})$.

Certaines valeurs propres, par exemple $\lambda_3(t)$ et $\lambda_4(t)$ possèdent de très grandes variations et peuvent engendrer des erreurs locales importantes et affectent ainsi les composantes du vecteur \vec{T}_{n+1} d'après l'analyse qu'on a faite au sous-chapitre II.7.2 précédent, puisque le majorant M de l'erreur augmente de valeur.

D'un pas de temps à l'autre d'une part on doit retrouver ces mêmes types d'erreurs tant que les valeurs propres varient de façon significative, et d'autre part ils se rajoutent et s'accumulent au fil des intégrations.

Mais fort heureusement, ces propagations d'erreurs locales et (par la suite) globales sont amorties pour être annihilées, cette propriété étant due, rappelons-la, au caractère implicite de discrétisation de l'équation différentielle (II.7.1) par (II.7.2) (au paragraphe II.7.I) qui remplacerait l'équation (16).

Les figures II.7.1b et II.7.1c nous permettront de mettre en évidence "les échos" de ces erreurs sur les résultats. Pour cela notre intégration est réalisée en 2 temps :

- la première utilise un pas de temps fixé à $h_1 = \Delta t_1 = 900$ s (figure b).

- le deuxième adopte un pas de temps de $h_2 = \Delta t_2 = 1800$ s (figure c).

Les 2 simulations travaillent sous les mêmes conditions physiques (mêmes conditions initiales, mêmes paramètres et grandeurs physiques, etc ...) et au niveau $z=25$ km.

Ces 2 figures montrent les variations sur une journée des rapports de mélange des 4 constituants :

NO : monoxyde d'azote

NO₂ : dioxyde d'azote

NO₃ : trioxyde d'azote

N₂O₅ : pentoxyde d'azote.

Temps	$ \lambda_5 $	$ \lambda_4 $	$ \lambda_1 $	$ \lambda_2 $	$ \lambda_3 $
en heure locale	s^{-1}	s^{-1}	s^{-1}	s^{-1}	s^{-1}
17 h 00	.3581E-15	.18300E+00	.17740E+03	.24372E-01	.11881E-04
17 h 30	.10336E-14	.18304E+00	.17740E+03	.24197E-01	.86422E-05
18 h 00	.11812E-17*	.16748E-04	.17740E+03	.16242E-01	.30626E-02
18 h 30	.11818E-17*	.16697E-04	.17743E+03	.16242E-01	.44173E-02
19 h 00	.11812E-17*	.16737E-04	.17742E+03	.16242E-01	.43152E-02
19 h 30	.11815E-17*	.16707E-04	.17742E+03	.16242E-01	.40058E-02
20 h 00	.11825E-17*	.16731E-04	.17742E+03	.16242E-01	.40717E-02
20 h 30	.11818E-17*	.16713E-04	.17742E+03	.16242E-01	.39611E-02
	(*)				(*)

$r_s \text{ min} = .17163E+18 \text{ s}^{-1}$

$r_s \text{ max} = .15020E+20 \text{ s}^{-1}$

Table II.7.1.

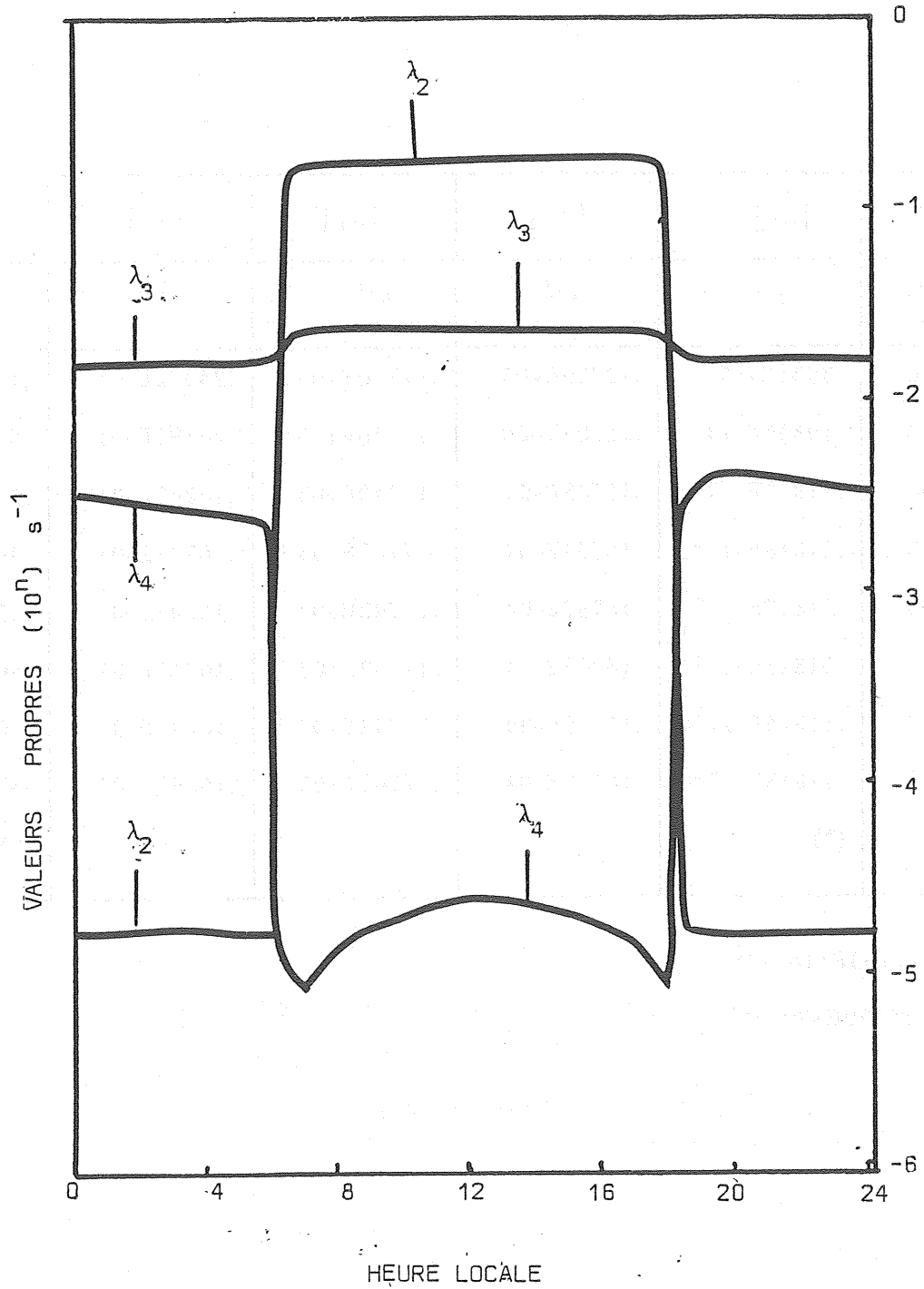


Figure II.7.1a Variations diurnes de quelques valeurs propres de la matrice $A(t) = \frac{J}{\lambda}(t)$ où $J(t)$ est la matrice jacobienne de \vec{F} relativement à \vec{y} (pour le système chimique étudié).

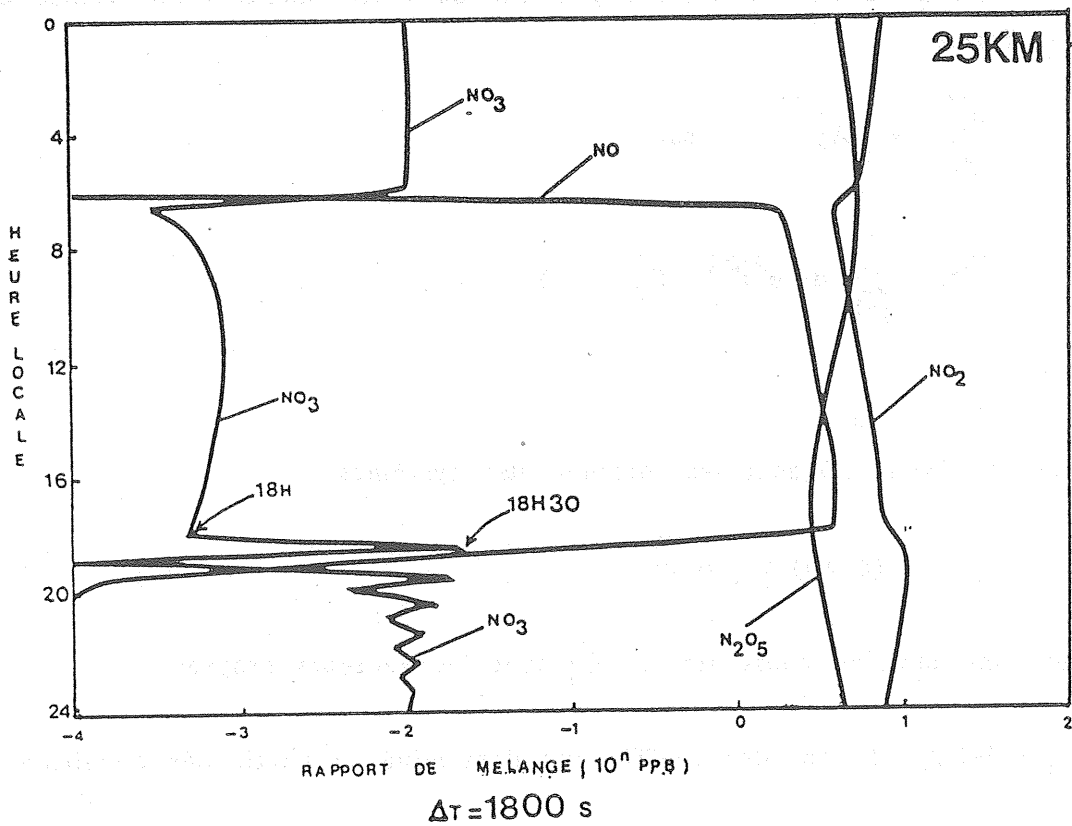
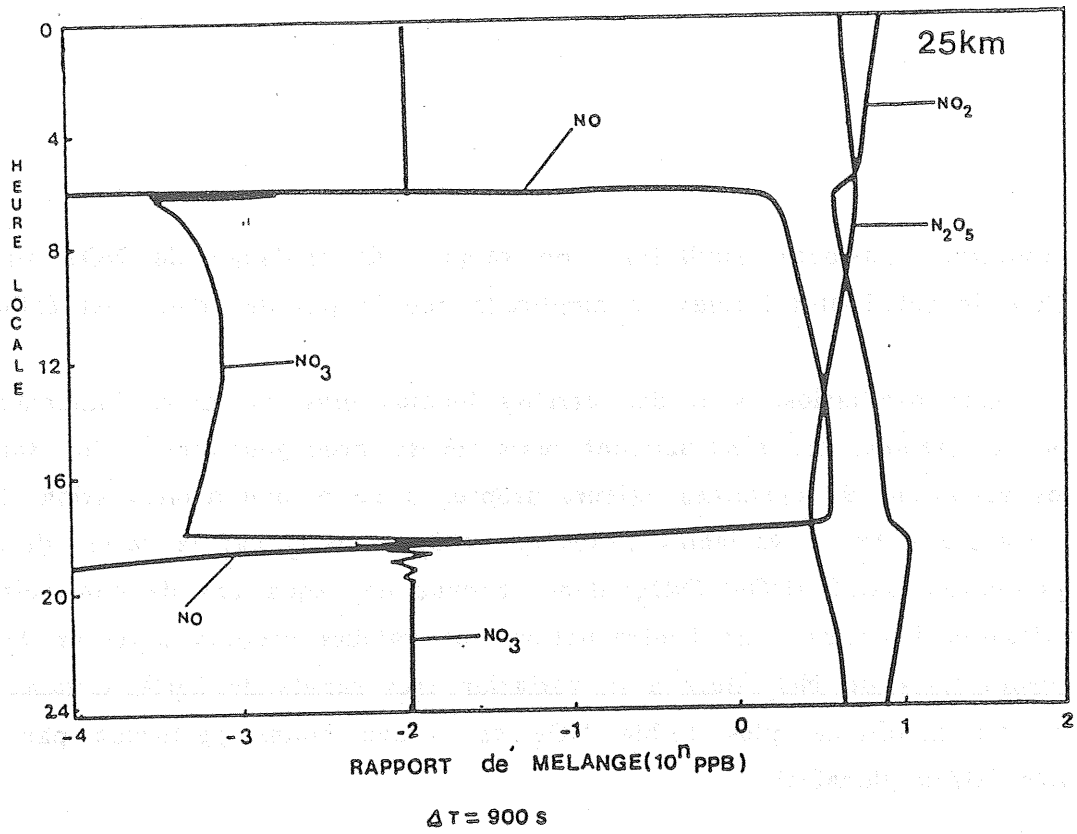


Figure II.7.1 Variations diurnes des rapports de mélange de NO, NO₂, NO₃ et N₂O₅ pour les pas de temps : (système chimique simplifié).
 b) 900 s c) 1800 s.

On remarque quelques oscillations du rapport de mélange de NO_3 au niveau du coucher de soleil plus faibles en amplitude que le pas de temps est faible.

Ces oscillations sont des erreurs locales plus ou moins importantes suivant le pas de temps, qui s'accumulent mais ne se propagent pas. Elles sont dues aux fortes variations de certaines valeurs propres à ce niveau d'intégration. Le couplage non linéaire entre 2 variables telles que NO_3 et NO_2 par le terme de perte et/ou de production $k_6(M) (\text{NO}_2) (\text{NO}_3)$ dans chacune des équations de continuité de ces 2 constituants linéarisée par l'introduction des valeurs propres $\lambda_2(t)$ et $\lambda_3(t)$ entraîne les oscillations de NO_3 dues à la variation très rapide de $\lambda_3(t)$. Comme $\lambda_2(t)$ varie avec une amplitude plus faible NO_2 se trouve moins perturbée par les erreurs locales (et/ou globales).

On a vu que la solution générale de toute équation différentielle vectorielle de la forme :

$$\frac{d\vec{y}}{dt} = A\vec{y} \quad \text{est :}$$

$$\vec{y}(t) = \sum_{j=1}^5 d_j e^{\lambda_j \Delta t} \vec{C}_j \quad \Delta t = t-t_0$$

où

* \vec{C}_j ; $j=1,2,\dots,5$ sont les solutions des systèmes

$$(A-\lambda_j I) \vec{C}_j = \vec{0} ;$$

A est une matrice constante, et \vec{C}_j sont les vecteurs propres.

* d_j ; $j=1,2,\dots,5$ sont des coefficients déterminés à partir des conditions initiales (à $t=t_0$).

Pour l'intervalle de temps (18h30, 19h) résolvons ces systèmes et déduisons-en la valeur de la concentration de NO_3 au temps $t=19\text{h}$.

A $t_0=18\text{h}30$ on a les concentrations initiales suivantes :

$$\begin{aligned}
 {}^1y_0 &= (O)_0 &= &. 25683 \text{ E} + 02 &\text{ moléc./cm}^3 \\
 {}^2y_0 &= (N_2O_5)_0 &= &. 23673 \text{ E} + 10 & \text{ " " } \\
 {}^3y_0 &= (NO)_0 &= &. 10572 \text{ E} + 09 & \text{ " " } \\
 {}^4y_0 &= (NO_3)_0 &= &. 21063 \text{ E} + 08 & \text{ " " } \\
 {}^5y_0 &= (NO_2)_0 &= &. 92986 \text{ E} + 10 & \text{ " " }
 \end{aligned}$$

$(X)_0$: concentration du composé X à l'instant $t=t_0$. On en déduit alors les coefficients d_j , $j=1,2,\dots,5$

$$\begin{aligned}
 d_1 &= 25.7 \text{ moléc.cm}^{-3} \\
 d_2 &= -1.5 \text{ E} + 08 \text{ moléc.cm}^{-3} \\
 d_3 &= 4.266 \text{ E} + 07 \text{ moléc.cm}^{-3} \\
 d_4 &= 1.048 \text{ E} + 10 \text{ moléc.cm}^{-3} \\
 d_5 &= 7.090 \text{ E} + 09 \text{ moléc.cm}^{-3}
 \end{aligned}$$

Les parties réelles et imaginaires des composantes des vecteurs propres précédents sont les suivantes :

\vec{C}_1	\vec{C}_2	\vec{C}_3	\vec{C}_4	\vec{C}_5
<u>Parties réelles</u>				
0.10000E+01	-2.4518E-17	0.13225E-20	0.33570E-20	0.25850E-25
-2.7479E-10	-4.6253E-03	-5.7735E+00	-4.4708E+00	-1.0000E+01
-4.8744E-03	-7.0669E+00	-1.3542E-16	0.45834E-17	-6.3528E-21
0.45341E-11	0.98733E-04	0.57626E+00	-3.4538E-03	0.21789E-04
0.48744E-03	0.70752E+00	0.57844E+00	0.89450E+00	-5.0633E-16
<u>Parties imaginaires</u>				
0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00

Finalement, on calcule $(NO_3)_t$ qui correspond à la 4ème composante de \vec{y} et tel que $t=19h$.

$$\begin{aligned} 4y(t) &= 2.4572E+07 e^{-0.442E-02 (t-t_0)} \\ &- 3.6198E+06 e^{-0.167E-04 (t-t_0)} \\ &+ 1.5456E+05 \quad \text{unité : cm}^{-3} \end{aligned}$$

Pour $\Delta t = t - t_0 = 1800$ s on retrouve la valeur négative de $(NO_3)_t = 4y(t=19h) = -0.335E+07$ molécules.cm⁻³. Ce qui montre l'importance prohibitive de l'erreur locale qui, entachant les éléments de la matrice jacobienne, se transmet dans les composantes des vecteurs propres pour aboutir aux résultats finaux.

L'amortissement dans le temps des oscillations de la concentration $(NO_3)_t$ quelque soit le pas d'intégration utilisé dans les 2 cas ici montre bien la stabilité (nous n'oserons pas dire absolue) de notre méthode.

Remarquons aussi que même si des valeurs négatives de concentration apparaissent dans les solutions, la méthode étant conservative, on vérifie aisément que :

$$\begin{array}{l} \sum (\text{atome d'azote}) \\ \text{à } t=18h30 \\ \text{sans valeur négative} \end{array} = \begin{array}{l} \sum (\text{atome d'azote}) \\ \text{à } t=19h00 \\ \text{avec valeur négative} \end{array}$$

II.7.3.3 Conclusion

D'après ces premiers calculs on peut établir la première conclusion suivante : pour éviter les oscillations bien localisées du type NO₃ précédemment la première solution consiste à diminuer le pas d'intégration Δt seulement localement, c'est-à-dire aux instants où les éléments de la matrice jacobienne (ou ses valeurs propres) connaissent de très fortes variations.

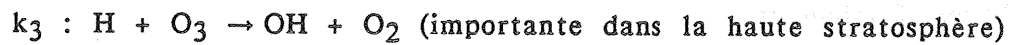
Il faut ainsi connaître à priori ces instants, soit le coucher ou le lever de soleil. Pour un modèle de boîte ou un modèle à une dimension, on peut facilement les retrouver et automatiser ainsi le choix du pas de temps pour des problèmes à variations diurnes.

Par contre, pour un modèle à 3 dimensions, le problème devient plus délicat et le choix ne peut plus être automatique.

Pour éviter de tels problèmes, une autre solution plus physique se montre plus efficace.

II.7.3.4. Traitements numériques des réactions spéciales ou remèdes physiques aux oscillations locales.

Certaines réactions chimiques faisant intervenir des composés très réactifs sont très souvent à l'origine de fortes non-linéarités et engendrent ainsi les oscillations (et les valeurs négatives). Citons par exemple les réactions telles que :



où (O_2) reste constant partout et (O_3) , (O) , (H) varient

Au niveau du crépuscule, les 2 constituants O et H varient très rapidement dans la stratosphère tandis que la variation de l'ozone est très lente.

Les équations de continuité de O et H contiennent les termes :

$$k_2(\text{O}_2) (\text{O}) (\text{M})$$

$$\text{et } k_3 (\text{H}) (\text{O}_3)$$

avec (M) et la concentration totale :

$$\frac{d(\text{O})}{dt} = \dots - k_2 (\text{O}_2) (\text{M}) (\text{O})$$

$$\frac{d(\text{H})}{dt} = \dots - k_3 (\text{O}_3) (\text{H})$$

L'application de la méthode SIS dans l'intervalle $(t_0, t_0 + \Delta t)$ entraîne :

$$\begin{aligned} (\text{O})_{t_0 + \Delta t} = & (\text{O})_{t_0} + \dots - \frac{\Delta t}{2} k_2 (\text{O}_2)_{t_0} (\text{M}) (\text{O})_{t_0 + \Delta t} \\ & - \frac{\Delta t}{2} k_2 (\text{O}_2)_{t_0} (\text{M}) (\text{O})_{t_0} \end{aligned}$$

(II.7.6)

$$\begin{aligned} (\text{H})_{t_0 + \Delta t} = & (\text{H})_{t_0} + \dots - \frac{\Delta t}{2} k_3 (\text{O}_3)_{t_0} (\text{H})_{t_0 + \Delta t} \\ & - \frac{\Delta t}{2} k_3 (\text{H})_{t_0} (\text{O}_3)_{t_0 + \Delta t} \end{aligned}$$

Posons :

indice $t_0 + \Delta t = 1$

indice $t_0 = 0$

$$1/\tau_0 = k_2 (O_2)_0 (M) = 2.7 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1} \text{ (à 25 km)}$$

$$1/\tau_H = k_3 (O_3)_0 = 9.7 \cdot 10^1 \text{ s}^{-1} \text{ (à 25 km)}$$

et pour simplifier supposons que (O_3) varie très peu dans $[t_0, t_0 + \Delta t]$ de telle façon que $(O_3)_{t_0} = (O_3)_{t_0 + \Delta t}$.

On obtient finalement :

$$(O)_1 \left(1 + \dots + \frac{1}{2} \frac{\Delta t}{\tau_0} \right) = (O)_0 + \dots - \frac{1}{2} \frac{\Delta t}{\tau_0} (O)_0$$

$$(H)_1 \left(1 + \dots + \frac{1}{2} \frac{\Delta t}{\tau_H} \right) = (H)_0 + \dots - \frac{1}{2} \frac{\Delta t}{\tau_H} (H)_0$$
(II.7.7)

Il est immédiat dans ce cas que la présence des termes

$$- \frac{1}{2} \frac{\Delta t}{\tau_0} (O)_0 \text{ et } - \frac{1}{2} \frac{\Delta t}{\tau_H} (H)_0$$

si τ_0 et τ_H sont faibles peuvent engendrer des valeurs négatives donc des erreurs locales importantes soit des oscillations du type rencontré avec le composé NO_3 .

En outre, plus Δt est grand plus on augmente l'amplitude des oscillations, ceci décrivant parfaitement l'augmentation des erreurs locales. Mais ces erreurs dans certaines limites (!) restent amorties dans l'intégration.

Pour pallier cet inconvénient, il suffit de traiter explicitement les composés peu réactifs, soit dans notre cas l'ozone, dans le terme :

$$(O)_1 \left(1 + \dots + \frac{\Delta t}{\tau_0} \right) = (O)_0 + \dots$$

$$(H)_1 \left(1 + \dots + \frac{\Delta t}{\tau_H} \right) = (H)_0 + \dots$$
(II.7.8)

Mais afin de garder la propriété de conservation des atomes, ce genre de traitement doit être aussi appliqué à toutes les équations de continuité contenant les termes provenant de ces réactions mises en cause.

Remarquons, au point de vue stabilité que dans tout le système, appliquer des pareils traitements revient à changer la forme et la structure de la matrice jacobienne. En effet, la transformation du système (II.7.7) à (II.7.8) revient à forcer la matrice jacobienne à posséder le caractère d'une matrice à diagonale dominante (Golub et Meurant, 1983). On change par conséquent la valeur absolue de ses valeurs propres et leur comportement dans le temps et probablement rendre moins "stiff" tout le système (ou encore rendre mieux conditionnée la matrice).

Quant à la précision, il nous est très difficile d'en déduire une conclusion, mais comme le nombre de ces réactions dites spéciales est très inférieur au nombre total de réactions, la précision ne doit pas s'en trouver affectée.

Cette méthode de traitements numériques des réactions dites spéciales se montre très efficace dans tous les problèmes aéronomiques que nous avons simulé dans cette thèse (et même pour les projets futurs).

II.8. Méthode de Gear

II.8.1. Introduction

Etant donné que notre méthode a été validée numériquement par la comparaison de nos résultats avec ceux de Gear, nous allons décrire très sommairement mais pas en détail dans ce chapitre la méthode de Gear ; pour en obtenir une description plus détaillée, le lecteur pourra se référer aux articles entiers de Gear dans la bibliographie.

II.8.2. Description

La méthode de Gear, possédant deux options : celle qui traite les problèmes classiques non "stiff" (1ère option) et celle qui est bien adaptée aux systèmes "stiff" (2ème option), appartient à la grande famille des méthodes à pas-multiples dites de prédicteur-correcteur.

La deuxième option (Gear, 1971a), (Gear, 1971b), (Gear, 1967), est jusqu'à ce moment, la plus efficace pour la résolution des équations différentielles ordinaires très "stiff". Pour des problèmes aéronomiques à valeurs initiales dans les modèles à 3 dimensions, cette méthode arrive à demander un temps de calcul prohibitif et une certaine taille-mémoire non négligeable.

Rappelons que les méthodes à pas multiples (paragraphe II.2.1) s'écrivent pour les équations :

$$\frac{dy}{dt} = f(t,y) \quad \text{comme :}$$

$$\sum_{j=0}^k \alpha_j y_{n+j} = h \sum_{j=0}^k \beta_j f_{n+j} \quad \text{avec } \alpha_k = 1$$

quand une seule équation est considérée.

Dans le cas où elles sont implicites, soit $\beta_k \neq 0$, ces équations sont en général non linéaires et une approche itérative de la résolution est adoptée. Comme l'équation précédente peut se mettre sous la forme :

$$y_{n+k} = - \sum_{j=0}^{k-1} \alpha_j y_{n+j} + h \sum_{j=0}^{k-1} \beta_j f_{n+j} + h \beta_k f_{n+k}$$

y_{n+k} et f_{n+k} étant des inconnus.

On opère alors par les itérations sur i telles que :

$$y_{n+k}^{(i+1)} = h\beta_k f(t_{n+k}, y_{n+k}^{(i)}) - \sum_{j=0}^{k-1} \alpha_j y_{n+j} + \sum_{j=0}^{k-1} \beta_j f_{n+j} \quad (\text{II.8.1})$$

qui s'écrit encore :

$$y_{n+k}^{(i+1)} = h\beta_k f(t_{n+k}, y_{n+k}^{(i)}) + g$$

$i=0,1,2 \dots$ étant le numéro de l'itération.

Une condition initiale $y_{n+k}^{(0)}$ de la méthode itérative s'avère donc nécessaire. Si $y_{n+k}^{(0)}$ diffère trop de la solution numérique y_{n+k} , le nombre d'itérations se trouve augmenté ce qui conduit à un temps de calcul beaucoup plus important. Pour cette raison, on estime $y_{n+k}^{(0)}$ par une méthode linéaire à pas multiples explicite et on complète la résolution par les itérations précédentes. Dans le cas usuel, les 2 méthodes (explicites et implicites) utilisent le même pas k .

On continue l'itération jusqu'à l'état de convergence de l'itération tel que :

$$|y_{n+k}^{(i+1)} - y_{n+k}^{(i)}| < \epsilon$$

ϵ étant une valeur pré-déterminée (du moins de l'ordre de l'erreur d'arrondi) où :

$$y_{n+k}^{(i+1)} \equiv y_{n+k}^{(i)} \text{ est la solution finale}$$

Une telle méthode est appelée "méthode linéaire à pas multiples de prédicteur-correcteur". Elle est formée de la contribution de 2 méthodes :

- l'une explicite appelée prédicteur servant à estimer les conditions initiales pour les itérations.
- l'autre implicite appelée correcteur résolvant les itérations de l'une des équations (II.8.1).

La solution finale itérée y_{n+k} ne dépendant plus de $y_{n+k}^{(0)}$, la caractéristique de la méthode prédicteur-correcteur est la même que celle du correcteur (Lambert, 1974). (II.8.2)

Réécrivons les 2 équations de prédiction et de correction, dont les coefficients sont respectivement :

$$\{\tilde{\alpha}_j, \tilde{\beta}_j ; j=0,1, \dots, k-1\} \quad \text{pour le prédicteur}$$

$$\{\alpha_j, \beta_j ; j=0,1, \dots, k\} \quad \text{pour le correcteur}$$

Ainsi le prédicteur s'écrit :

$$y_{n+k} = - \sum_{j=0}^{k-1} \tilde{\alpha}_j y_{n+j} + h \sum_{j=0}^{k-1} \tilde{\beta}_j f_{n+j}$$

et le correcteur :

$$y_{n+k} = h\beta_k f(t_{n+k}, y_{n+k}) - \sum_{j=0}^{k-1} \alpha_j y_{n+j} + h \sum_{j=0}^{k-1} \beta_j f_{n+j}$$

On procède la façon suivante :

a) On calcule $y_{n+k}^{(0)}$ par le prédicteur avec les valeurs

$$y_{n+j} \text{ et } f_{n+j} = f(t_{n+j}, y_{n+j}) ; j=0,1, \dots, k-1$$

et on obtient :

$$y_{n+k}^{(0)} = - \sum_{j=0}^{k-1} \tilde{\alpha}_j y_{n+j} + h \sum_{j=0}^{k-1} \tilde{\beta}_j f_{n+j}$$

b) On évalue

$$f_{n+k}^{(0)} = f(t_{n+k}, y_{n+k}^{(0)})$$

c) On calcule d'après II.8.1 la première valeur itérée de y_{n+k} telle que (application du correcteur) :

$$y_{n+k}^{(1)} = - \sum_{j=0}^{k-1} \alpha_j y_{n+j} + h \sum_{j=0}^{k-1} \beta_j f_{n+j} + h\beta_k f(t_{n+k}, y_{n+k}^{[0]})$$

On re-calcule :

$$f_{n+k}^{(1)} = f(t_{n+k}, y_{n+k}^{(1)}) \text{ et on reitère sur (II.8.1).}$$

Finalement on peut résumer et généraliser la méthode par :

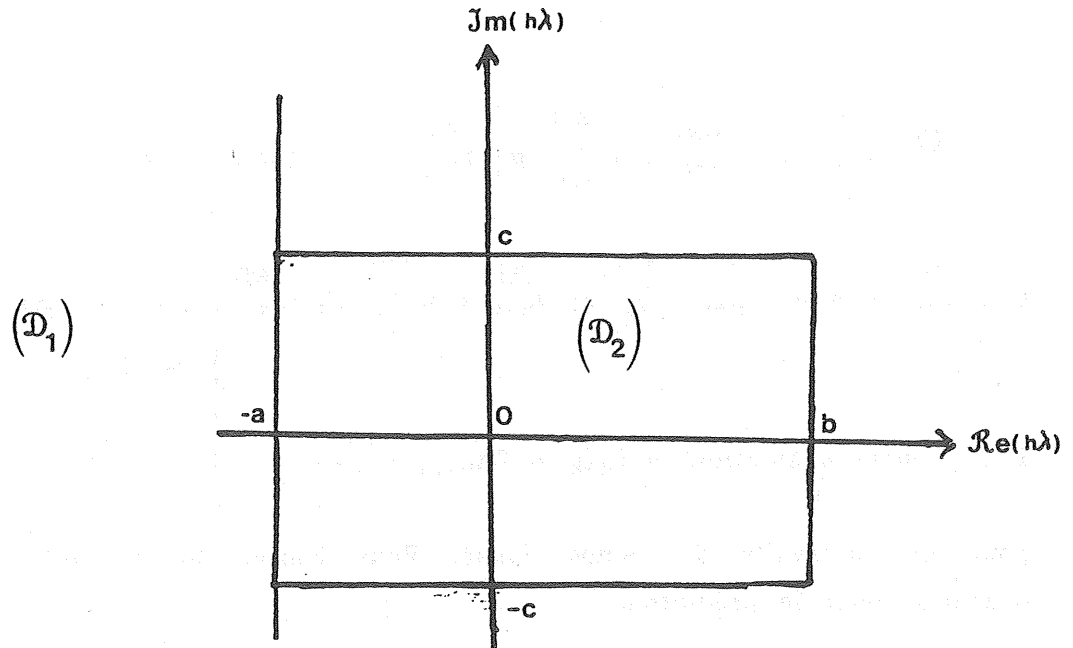


Figure II.8.1

Le correcteur correspondant aura pour coefficients :

$$\begin{aligned} \beta_j &= 0 \text{ quelque soit } & j=0,1,2, \dots, k-1 \\ \alpha_j &\neq 0 ; & j=0,1, \dots, k-1 \text{ et } \alpha_k = 1 \end{aligned}$$

C'est la méthode qui en découle que Gear a utilisée pour les problèmes STIFF mais l'itération classique en II.8.3 est remplacée par la méthode de Newton et finalement on obtient le correcteur de GEAR :

$$C : y_{n+k}^{(i+1)} = y_{n+k}^{(i)} - \left[1 - h\beta_k \frac{\partial f}{\partial y} (t_{n+k}, y_{n+k}^{(i)})^{-1} \right] x$$

$$\left[y_{n+k}^{(i)} - h\beta_k f(t_{n+k}, y_{n+k}^{(i)}) + \sum_{j=0}^{k-1} (\alpha_j y_{n+j} + h f_{n+j}) \right]$$

$$i=0,1,2, \dots, M-1$$

La méthode de GEAR (Option STIFF) se résume ainsi :

- M est fixé à 3
- l'ordre et le pas sont variables (jusqu'à 5 seulement)
- le contrôle de la convergence (au sens des itérations) se réalise via un majorant ϵ de l'erreur locale de troncature (pour plus de précision se référer à (Gear, 1971b)).
- le pas h est aussi variable (aussi bien décroissant que croissant).

Pour le cas des systèmes, l'organisation de l'algorithme de Gear est la suivante :

- au début des calculs l'ordre de la méthode est fixé à 1
- au *n*ème pas d'intégration, si les corrections absolues (et/ou relatives) dépassent le majorant ϵ (et/ou relatif ϵ_r , voir Gear, 1971b), on réévalue d'abord la matrice jacobienne et on recommence l'itération, si ce stade a été déjà franchi, on diminue h .
- le *n*ème pas d'intégration détermine l'ordre, le pas k et la valeur maximale et minimale de h du $(n+1)$ ième pas.

II.8.3. Comparaison des résultats et des performances de la méthode SIS et de la méthode de GEAR

Ce chapitre est consacré à la comparaison des résultats et performances des 2 méthodes. Cette comparaison est effectuée avec le système photochimique donné par la table II.8.1. Le système étant statique (sans influence du transport), nous avons choisi d'intégrer indépendamment sur 2 niveaux :

à $z=40$ km dont les résultats sont présentés sur les figures II.8.2.a et II.8.2b et à $z=50$ km dont les résultats sont présentés sur les figures II.8.2.c et II.8.2d pendant 10 jours afin d'aboutir à un équilibre cyclique.

II.8.3.1. Résultats et comparaisons

Les figures II.8.2a,b,c,d montrent les variations diurnes (entre $t=0h$ et $t=24h$) du rapport de mélange de quelques composés minoritaires de l'atmosphère obtenues par les 2 méthodes.

Nous pouvons faire la remarque ici que le système est très "stiff", les rapports de mélange de plusieurs composés varient de façon significative au lever et au coucher du soleil.

Pour la méthode SIS, le pas de temps d'intégration varie au cours de la journée, il est plus faible au niveau du lever et du coucher du soleil ($1 \text{ mn} \leq \Delta t \leq 20 \text{ mn}$).

Altitude $z=40$ km : Les 2 figures montrent que les résultats pour tous les composés sont strictement identiques sauf pour N_2O_5 dont la différence relative par rapport à la méthode de Gear est de l'ordre de 9 % le soir.

$$P : y_{n+k}^{(0)} = \sum_{j=0}^{k-1} \tilde{\alpha}_j y_{n+j}^{(M)} + h \sum_{j=0}^{k-1} \tilde{\beta}_j f_{n+j}^{(M)} \quad (\text{prédicteur})$$

$$C : y_{n+k}^{(i+1)} = h \beta_k f_{n+k}^{(i)} - \sum_{j=0}^{k-1} \alpha_j y_{n+j}^{(M)} + h \sum_{j=0}^{k-1} \beta_j f_{n+j}^{(M)} \quad (\text{correcteur})$$

$$E : (\text{comme évaluation}) = f_{n+k}^{(i)} = f(t_{n+k}, y_{n+k}^{(i)})$$

} $i=0,1,2, \dots, M-1$

pour un intervalle de temps donné. Pour l'intervalle suivant, on a le choix d'utiliser pour le prédicteur :

- soit la valeur $f_{n+k}^{(M)} = f(t_{n+k}, y_{n+k}^{(M)})$

- soit la valeur $f_{n+k}^{(M-1)} = f(t_{n+k}, y_{n+k}^{[M-1]})$

C'est ce type de méthode que Gear a utilisée mais avec quelques modifications que nous verrons par la suite.

A cause des caractéristiques des systèmes "STIFF" décrits au chapitre II-3, Gear a alors défini les méthodes dites "stiffly" stables dont le domaine de stabilité absolue contient 2 régions dans le plan complexe formé par $\text{Im}(h\lambda)$ et $\text{Re}(h\lambda)$ où h est le pas d'intégration et $\lambda = \max |\lambda_j|$, $j=1,2, \dots, \lambda_j$ étant les valeurs propres de la matrice jacobienne de \vec{f} relativement à y dans le cas des systèmes. Ces régions sont définies par D1 et D2 sur la figure II.8.1. Ceci signifie que si $\bar{h} = h\lambda$ ($\in \mathbb{C}$: corps des nombres complexes) $\in (D1 \cup D2)$ la méthode est "stiffly" stable et si par ailleurs $\bar{h} \in D2$ la méthode est précise !

L'équation caractéristique de telles méthodes sur l'erreur globale s'écrit :

$$\text{si } \rho(r) = \sum_{j=0}^k \alpha_j r^j \quad \text{et} \quad \sigma(r) = \sum_{j=0}^k \beta_j r^j, \text{ alors :}$$

$$\rho(r) - \bar{h} \sigma(r) = 0 \quad (\text{d'après la propriété II.8.2}) \quad (\text{II.8.4})$$

Elle doit posséder des solutions proches du cercle unitaire dans le plan unitaire même si $\bar{h} = h\lambda \rightarrow -\infty$. Il est évident qu'à cette limite (II.8.4) a les mêmes zéros que :

$$\sigma(r) = 0$$

soit

$$\beta_k r^k = 0.$$

00000000000000000000000000000000
NO2 +O =NO +O2 +X .9300E-11 .0000E+00000
00000000000000000000000000000000
NO2 +O MNO3 +X .9000E-91 .2200E-10200
00000000000000000000000000000000
NO +O3 =NO2 +O2 +X .1800E-11 .1370E+04000
00000000000000000000000000000000
HO2 +NO =NO2 +OH +X .3700E-11-.0240E+04000
00000000000000000000000000000000
NO3 +NO =NO2 +NO2 +X .1300E-10-.0250E+04000
00000000000000000000000000000000
NO2 +OH MHO3 +X .2600E-29 .2400E-103213
00000000000000000000000000000000
HNO3 +OH SH2O +NO3 +X
00000000000000000000000000000000
HO2NO2 +OH =NO2 +H2O +PRODUCTS+ .1300E-11-.0380E+04000
00000000000000000000000000000000
NO2 +HO2 MHO2NO2 +X .2000E-30 .4200E-112720
00000000000000000000000000000000
HO2NO2 +X MHO2 +NO2 +X .2000E-30 .4200E-112720
0.2330E-260.1087E+05
NO2 +O3 =NO3 +O2 +X .1200E-12 .2450E+04000
00000000000000000000000000000000
NO3 +NO2 MN2O5 +X .2200E-29 .1500E-114305
00000000000000000000000000000000
N2O5 +X MNO2 +NO3 +X .2200E-29 .1500E-114305
0.1520E-260.1115E+05
CL +O3 =CLO +O2 +X .2800E-10 .0257E+04000
00000000000000000000000000000000
CL +H2 =HCL +H +X .3700E-10 .2300E+04000
00000000000000000000000000000000
CL +CH4 =HCL +CH3 +X .9600E-11 .1350E+04000
00000000000000000000000000000000
CL +H2O2 =HCL +HO2 +X .1100E-10 .0980E+04000
00000000000000000000000000000000
CL +HO2 =HCL +O2 +X .1800E-10-.0170E+04000
00000000000000000000000000000000
CL +HO2 =OH +CLO +X .4100E-10 .0450E+04000
00000000000000000000000000000000
CLO +O =CL +O2 +X .4700E-10 .0050E+04000
00000000000000000000000000000000
CLO +NO =NO2 +CL +X .6200E-11-.0294E+04000
00000000000000000000000000000000
CLO +NO2 MCLONO2 +X .1800E-30 .1500E-103419
00000000000000000000000000000000
CLO +HO2 =HOCL +O2 +X .4600E-12-.0710E+04000
00000000000000000000000000000000
HCL +OH =H2O +CL +X .2600E-11 .0350E+04000
00000000000000000000000000000000
HOCL +OH =H2O +CLO +X .3000E-11 .0150E+04000
00000000000000000000000000000000
HOCL +O =OH +CLO +X .1000E-10 .2200E+04000
00000000000000000000000000000000
CLONO2 +O =CLO +NO3 +X .3000E-11 .0808E+04000
00000000000000000000000000000000
CO +OH SH +PRODUCTS
00000000000000000000000000000000
CH4 +OH =CH3 +H2O +X .2400E-11 .1710E+04000
00000000000000000000000000000000
HO2 +NO3 =HNO3 +O2 +X .1000E-14 .0000E+00000
00000000000000000000000000000000
HO2 +NO3 =OH +NO2 +O2 +X .2000E-14 .0000E+00000
00000000000000000000000000000000
CLO +NO3 =CL +NO2 +O2 +X .4000E-15 .0000E+00000
00000000000000000000000000000000
CL +NO3 =CLO +NO2 +X .2700E-13 .0000E+00000
00000000000000000000000000000000
N2O +X =N2 +O1D +X
00000000000000000000000000000000
CF2CL2 +X =CL +CL +X
00000000000000000000000000000000
CFCL3 +X =CL +CL +X
00000000000000000000000000000000
CCL4 +X =CL +CL +CL +X
00000000000000000000000000000000
CH3CCL3 +X =CL +CL +CL +X
00000000000000000000000000000000
CH3CL +X =CL +CH3 +X
00000000000000000000000000000000
CH3 +O2 MCH3O2 +X .4500E-30 .1800E-112017
00000000000000000000000000000000
CH3 +O =CH2O +H +X .1100E-09 .0000E-00000
00000000000000000000000000000000
CH3O2 +NO =CH3O +NO2 +X .4200E-11-.0180E+04000
00000000000000000000000000000000
CH3O2 +HO2 =CH3OOH +O2 +X .7700E-13-.1300E+04000
00000000000000000000000000000000
CH3O2 +CH3O2 =CH3O +CH3O +O2 +X .1600E-12-.0220E+04000
00000000000000000000000000000000
CH3O +O2 =CH2O +HO2 +X .8400E-13 .1200E+04000
00000000000000000000000000000000
CH3OOH +OH =CH3O2 +H2O +X .1000E-10 .0000E+00000
00000000000000000000000000000000
CH2O +OH =CHO +H2O +X .1000E-10 .0000E+00000
00000000000000000000000000000000
CH2O +O =CHO +OH +X .3000E-10 .1550E+04000
00000000000000000000000000000000
CHO +O2 =CO +HO2 +X .3500E-11-.0140E+04000
00000000000000000000000000000000
N2O +O1D =NO +NO +X .6700E-10 .0000E+00000

00000000000000000000000000000000					
N2O	+O1D	-N2	+O2	+X	.4900E-10 .0000E+000000
00000000000000000000000000000000					
CH3	+O2	=OH	+CH2O	+X	.3000E-15 .0000E+000000
00000000000000000000000000000000					
CH3	+O3	=PRODUCTS+X		+X	.5400E-11 .0220E+040000
00000000000000000000000000000000					
CH2O	+HO2	=H2O2	+PRODUCTS+X		.4500E-13 .0000E+000000
00000000000000000000000000000000					
CH3O2	+NO2	MCH2O	+HNO3	+X	.1500E-29 .6500E-114020
00000000000000000000000000000000					
CH3OOH	+X	=CH3O	+OH	+X	
00000000000000000000000000000000					
CH2O	+X	=CHO	+H	+X	
00000000000000000000000000000000					
CH2O	+X	=CO	+H2	+X	
00000000000000000000000000000000					
CH3O2	+CH3O2	=CH2O	+PRODUCTS+X	+X	.1600E-12-.0220E+040000
00000000000000000000000000000000					
CH3CL	+OH	=H2O	+CL	+X	.1800E-11 .1112E+040000
00000000000000000000000000000000					
CH3CCL3	+OH	=H2O	+CL	+CL	.5400E-11 .1820E+040000
00000000000000000000000000000000					
CLO	+OH	=CL	+HO2	+X	.1500E-10 .0000E+000000
00000000000000000000000000000000					
CLONO2	+OH	=HOCL	+NO3	+X	.1200E-11 .0333E+040000
00000000000000000000000000000000					
CH3CL	+CL	=HCL	+HCL	+CO	.3400E-10 .1260E+040000
00000000000000000000000000000000					
CF2CL2	+O1D	=CLO	+CL	+X	.1400E-09 .0000E+000000
00000000000000000000000000000000					
CFCL3	+O1D	=CLO	+CL	+X	.2200E-09 .0000E+000000
00000000000000000000000000000000					
CH4	+X	=CH3	+H	+X	
00000000000000000000000000000000					
*N	+O2	=NO	+O	+X	.4400E-11 .3220E+040000
00000000000000000000000000000000					
*N	+O3	=NO	+O2	+X	.1000E-14 .0000E+000000
00000000000000000000000000000000					
NO	+X	=O	+PRODUCTS+X		
00000000000000000000000000000000					
*N	+NO	=O	+N2	+X	.3400E-10 .0000E+000000
00000000000000000000000000000000					
OH	+H2	=H2O	+H	+X	.6100E-11 .2030E+04
00000000000000000000000000000000					
HO2	+H	=OH	+OH	+X	.7400E-10 .0000E+000000
00000000000000000000000000000000					
*N	+NO2	=O	+N2O	+X	.3000E-11 .0000E+000000
00000000000000000000000000000000					
HO2	+H	=H2	+O2	+X	.1360E-10 .0000E+000000
00000000000000000000000000000000					
HO2	+H	=H2O	+O	+X	.9400E-12 .0000E+000000
00000000000000000000000000000000					
HCL	+O	=OH	+CL	+X	.1000E-10 .3340E+040000
00000000000000000000000000000000					
CL	+HNO3	=NO3	+HCL	+X	.1700E-13 .0000E+000000
00000000000000000000000000000000					
CL	+CH2O	=CHO	+HCL	+X	.8200E-10 .0034E+040000
00000000000000000000000000000000					

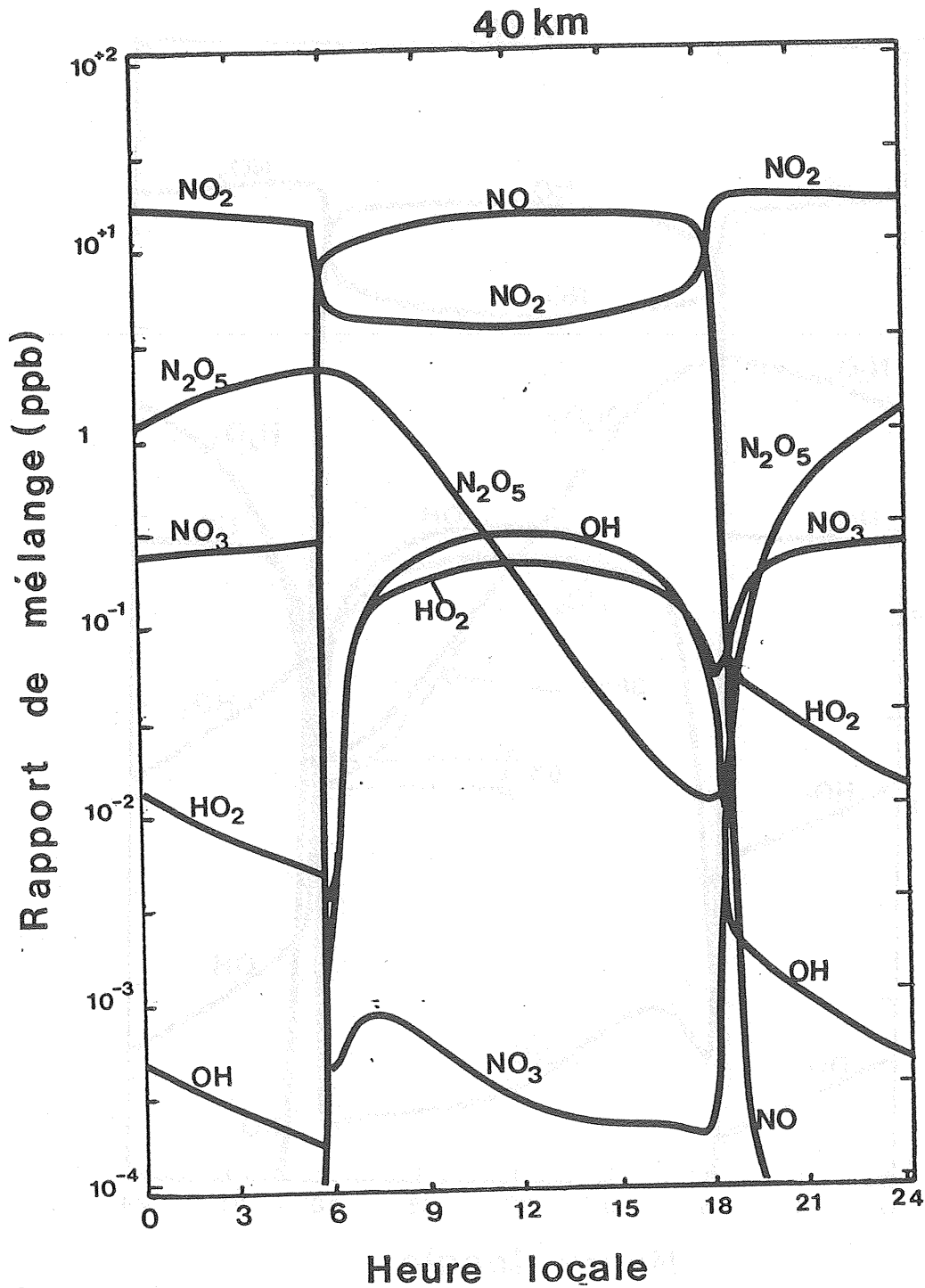


Figure II.8.2b Variations diurnes du rapport de mélange de quelques composés minoritaires à 40 km calculées par la méthode de Gear (même système photochimique que II.8.2a).

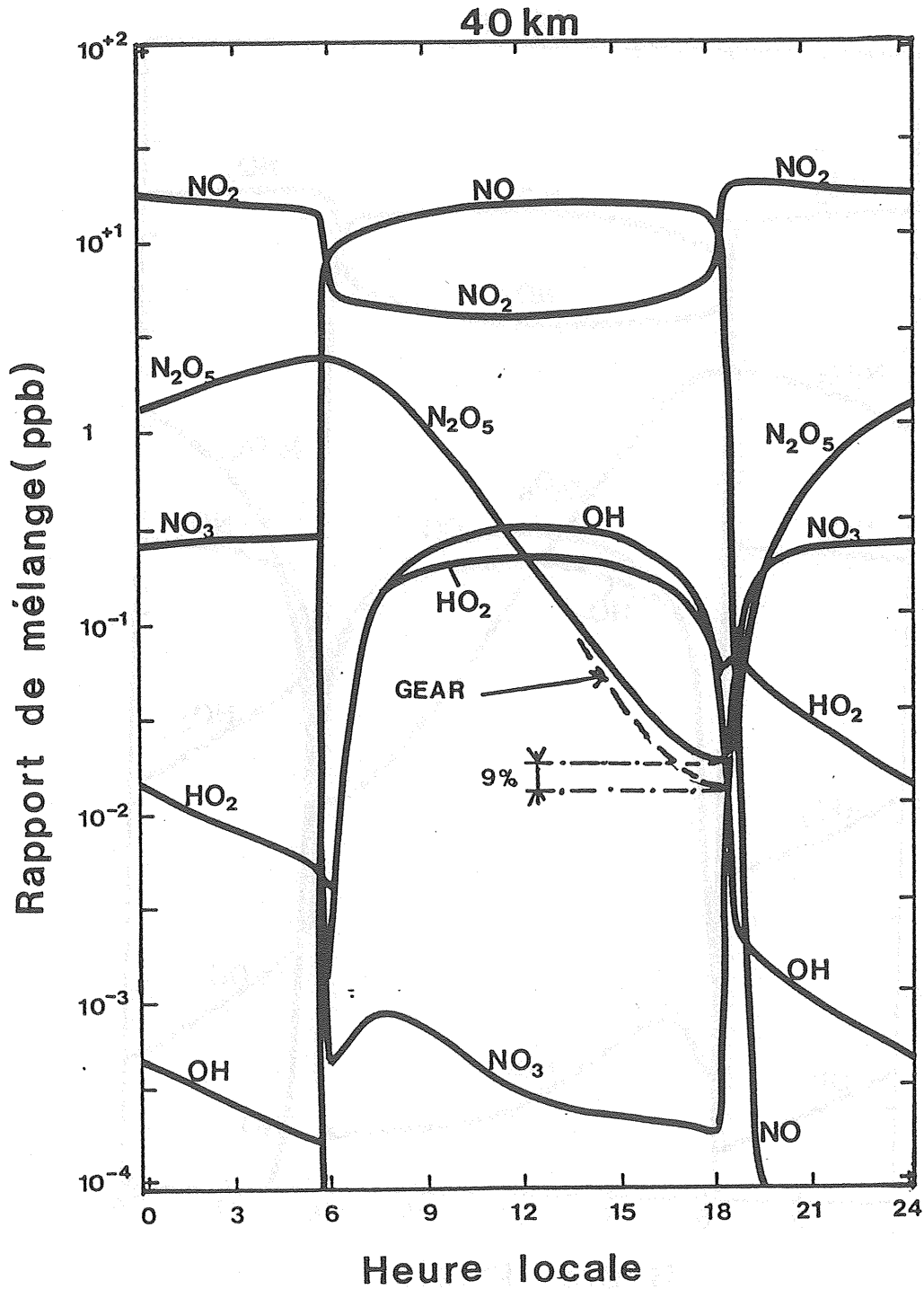


Figure II.8.2a Variations diurnes du rapport de mélange de quelques composés minoritaires à 40 km calculées par la méthode SIS (système photochimique plus complet).

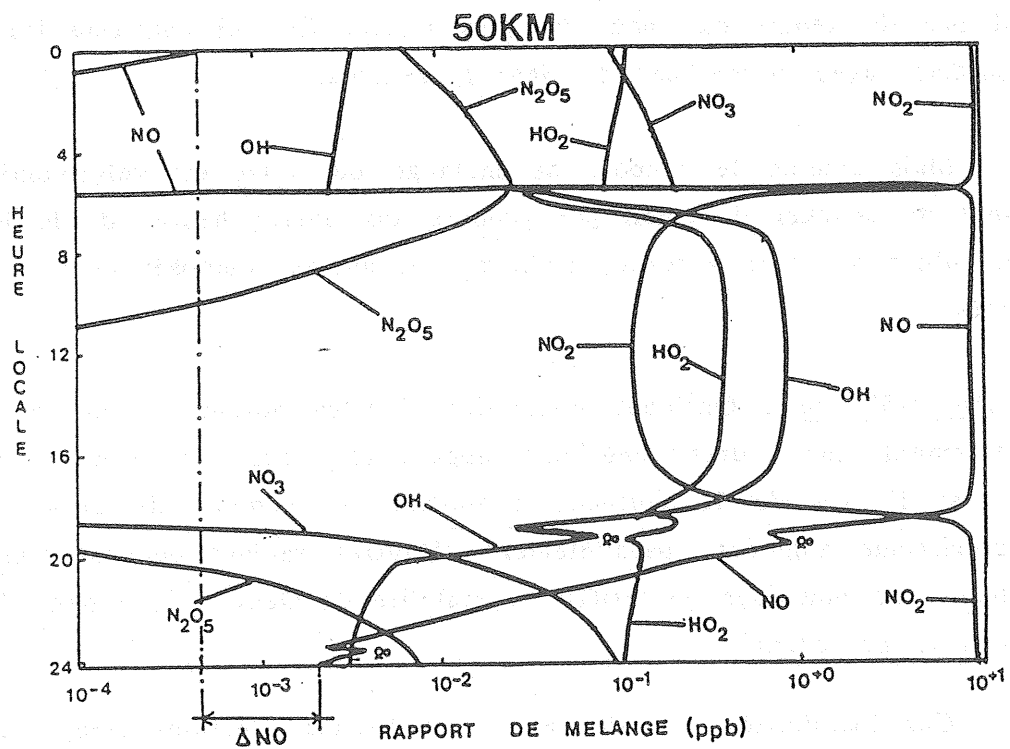
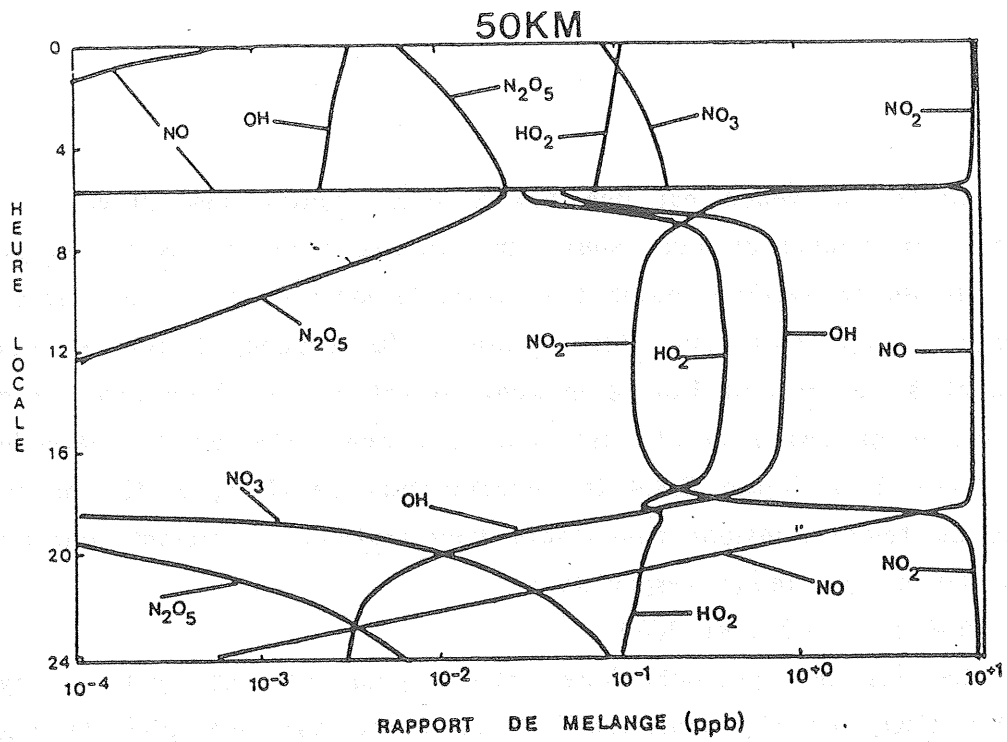


Figure II.8.2. Variations diurnes du rapport de mélange de quelques composés minoritaires à 50 km (système photochimique plus complet) calculées par :
 c) la méthode SIS
 d) la méthode de GEAR.

Cette différence est due aux erreurs locales engendrées par la méthode SIS dont les valeurs absolues sont plus grandes avec le pas de temps. Au niveau du crépuscule le système étant très stiff, la méthode de Gear aurait déjà adopté un pas de temps très faible (de l'ordre de la seconde), l'ordre de cette méthode atteignant à cet instant l'ordre maximal (c'est à dire 5) on peut en conclure que la précision de ses résultats est meilleure que celle de la méthode SIS. Nous avons tracé à la figure II.8.4 la concentration de N_2O_5 à 40 km en choisissant un pas de temps constant pour toute l'intégration, 3 versions sont ainsi réalisées suivant les pas de temps respectifs :

600 s , 2400 s et 3600 s.

Le système photochimique, choisi pour ce test est un système très simplifié (NO_y et O_x seulement). Nous constatons que plus le pas de temps augmente plus la différence entre les résultats ainsi obtenus augmente de telle façon que le rapport de mélange de N_2O_5 diminue moins rapidement pour un plus grand pas de temps que pour un plus faible. Ce qui confirme les résultats de comparaison avec la méthode de Gear précédents.

Mais comme le rapport de mélange de N_2O_5 est relativement faible au moment du coucher du soleil par rapport aux autres heures de la journée, cette erreur n'est pas trop gênante, d'ailleurs les autres composés ne s'en trouvent pas affectés.

Altitude $z=50$ km : Quelques instabilités locales notées & sur les figures dues probablement aux ordres supérieurs apparaissent sur les résultats de Gear. En effet, si l'ordre de la méthode augmente, le nombre de zéros de l'équation caractéristique augmente parallèlement, d'autres racines peuvent alors se trouver en dehors de domaines de "stiffly" - stabilité de Gear définie par D1 et D2 dans le chapitre précédent.

Ces instabilités sont de faibles amplitudes. Certains composés, pour cette même méthode, n'aboutissent pas encore à l'équilibre cyclique (NO par exemple), à la fin de l'intégration.

Dans tous les cas, la méthode de Gear n'a pas convergé au coucher du soleil quelque soit la valeur du majorant ϵ (ou ϵ_r).

O3
 O2
 H2O
 OH
 O1D
 O
 HO2
 HO2NO2
 CH4
 CL
 N2O5
 NO
 NO3
 NO2
 HNO3
 CLONO2
 CLO
 HCL
 HOCL
 FIN

O3	+X	=O2	+O	+X	+	
000000000000000000000000						
O3	+X	=O2	+O1D	+X		
000000000000000000000000						
NO2	+X	=NO	+O	+X		
000000000000000000000000						
NO3	+X	=NO2	+O	+X		
000000000000000000000000						
N2O5	+X	=NO2	+NO3	+X		
000000000000000000000000						
HNO3	+X	=NO2	+OH	+X		
000000000000000000000000						
NO2	+O	=NO	+O2	+X		.9300E-11 .0000E+00
000000000000000000000000						
NO	+O3	=NO2	+O2	+X		.1800E-11 .1370E+04
000000000000000000000000						
NO2	+O3	=NO3	+O2	+X		.1200E-12 .2450E+04
000000000000000000000000						
NO3	+NO2	MN2O5	+X			.2200E-29 .1500E-114305
000000000000000000000000						
N2O5	+X	MNO2	+NO3	+X		.2200E-29 .1500E-114305
0.1520E-26 .1115E+05						
HNO3	+OH	SNO3	+H2O	+X		
000000000000000000000000						
NO	+HO2	=NO2	+OH	+X		.3700E-11-.0240E+040000
000						
NO2	+OH	MNO3	+X			.2600E-29 .2400E-103213
000						
HO2NO2	+X	=HO2	+NO2	+X		
000						
HO2NO2	+OH	=NO2	+H2O	+PRODUCTS+		.1300E-11-.0380E+040000
000						
NO2	+HO2	MHO2NO2	+X			.1800E-30 .4700E-113214
000						
HO2NO2	+X	MHO2	+NO2	+X		.1800E-30 .4700E-113214
0.2330E-260.1087E+05						
CLO	+NO2	MCLONO2	+PRODUCTS+X			.1800E-30 .1500E-103419
000						
CLONO2	+X	=CL	+NO3	+X		
000						
*CLONO2	+CL	=PRODUCTS+	+X			.6800E-11-.0160E+04
000						
CL	+O3	=CLO	+O2	+X		.2900E-10 .0260E+04
000						
CLO	+O	=CL	+O2	+X		.3000E-10-.0070E+04
000						
CLO	+NO	=CL	+NO2	+X		.6400E-11-.0290E+04
000						
CH4	+CL	=HCL	+PRODUCTS+X			.1100E-10 .1400E+04
000						
HO2	+CL	=HCL	+O2	+X		.1800E-10-.0170E+04
000						
HCL	+OH	=CL	+H2O	+X		.2600E-11 .0350E+04
000						
CLONO2	+O	=CLO	+NO3	+X		.2900E-11 .0800E+04
000						
HCL	+O	=OH	+CL	+X		.1000E-10 .3300E+04
000						
HCL	+X	=CL	+PRODUCTS+X			
000						
CLO	+X	=CL	+O	+X		
000						
HOCL	+X	=OH	+CL	+X		
000						
CLO	+HO2	=HOCL	+O2	+X		.4600E-12-.0710E+040000
000						
HOCL	+OH	=H2O	+CLO	+X		.3000E-11 .0150E+040000
000						
HOCL	+O	=OH	+CLO	+X		.1000E-10 .2200E+040000
000						
*HNO3	+CL	=HCL	+NO3	+X		.1800E-10-.0170E+04
000						

Système photochimique simplifié
 pour l'étude de l'erreur constatée
 sur N₂O₅ à haute altitude.

A cet instant, certaines valeurs propres sont très variables de telle façon que l'estimation de la matrice jacobienne nécessite plus de précision soit plus d'ordre. La méthode de Gear aurait déjà adopté l'ordre maximal $p=5$. La difficulté de convergence se manifeste par la suite.

Pour résoudre ce problème, nous avons réinitialisé toute la méthode juste au moment de la non-convergence. L'ordre est remis à 1, et l'intégration reprend son cours. Dans ce cas la méthode converge parfaitement.

Pour pouvoir comparer cette fois-ci les performances des 2 méthodes nous les avons utilisées dans les mêmes conditions en utilisant le même calculateur vectoriel tel que le CRAY 2 du Centre de Calcul Vectoriel pour la Recherche (voir annexe CRAY 2). Le rapport de performance ainsi obtenu en temps de calcul des 2 méthodes est :

$$(\text{TEMPS CPU-SIS}) \times (18 \text{ à } 20) = (\text{TEMPS CPU - GEAR})$$

C'est une très bonne performance

L'algorithme relatif à la méthode SIS se prête bien à la vectorisation en particulier pour le calcul des éléments de la matrice :

$$A_n = \left[I - \frac{h_n}{2} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_n \right] \quad n = 1, 2, \dots$$

et demande en plus largement moins de place mémoire que l'algorithme de Gear. Dans ce dernier, pour une itération on évalue plusieurs fois la fonction $\vec{f}(t_n, \vec{y}_n)$ suivant II.8.3 tout en calculant les éléments de la matrice jacobienne soit par estimation, soit analytiquement si on connaît à priori l'expression analytique de $f(t,y)$, suivie de son inversion.

La méthode SIS par contre n'évalue les éléments de A_n qu'une fois sans itérer, suivi de son inversion.

Vues les performances précédentes : rapidité et place mémoire ; vues sa stabilité et sa précision, on peut en conclure que cette méthode est très bien adaptée au moins à l'étude des problèmes aéronomiques à variations diurnes ayant le caractère très STIFF.

ORDRE
DE LA
MATRICE (N)

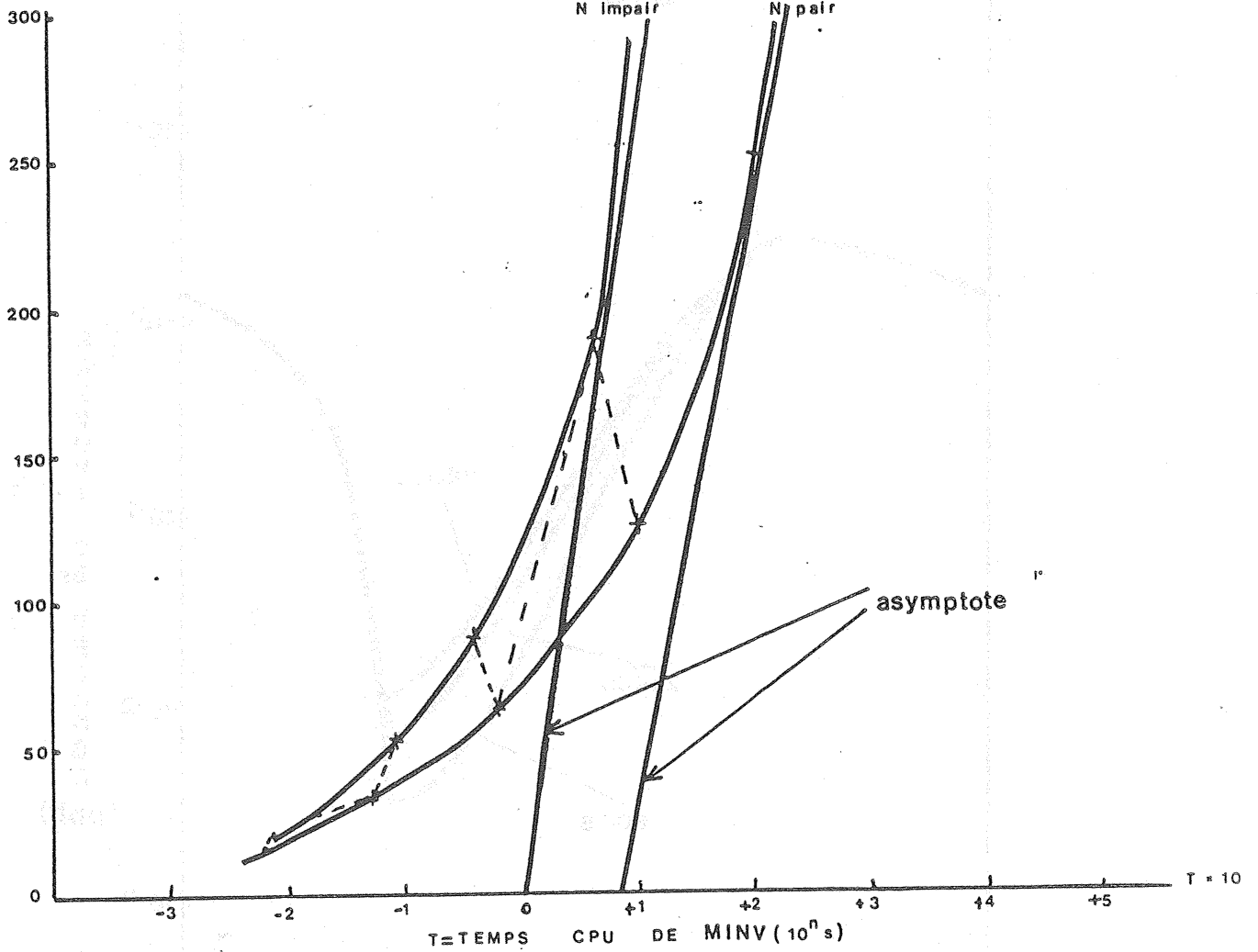


Figure II.8.3. Variation du temps de calcul (CPU) sur le CRAY 2 pour l'inversion d'une matrice quelconque en fonction de l'ordre de la matrice.

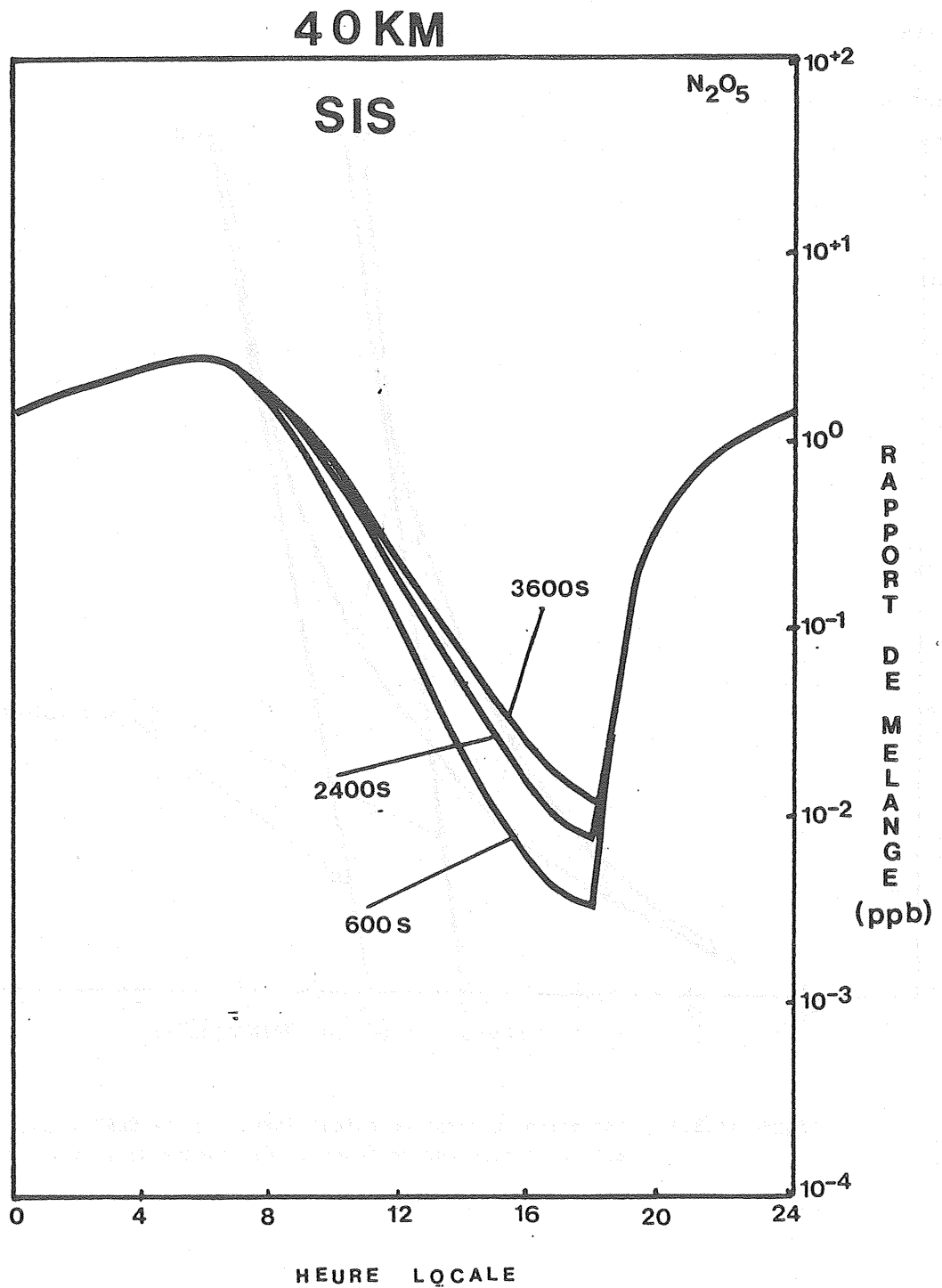


Figure II.8.4. Variations diurnes de N₂O₅ en fonction des pas de temps choisis calculées par la méthode SIS pour un système simplifié.

II.9. QUELQUES CARACTERISTIQUES PRATIQUES DE LA METHODE SIS

Pour l'inversion de la matrice $A_n = \frac{h}{2} \left(\frac{\partial f}{\partial \vec{y}} \right)_n$

(temps CPU - Gauss) = 2 * (temps CPU - Gauss-Jordan)

(cette comparaison a été réalisée avec les mêmes conditions physiques et sur le CRAY 2 en mono-processeur).

Enfin, pour conclure, étant donné le découplage entre l'effet de la dynamique et de la photochimie (méthode du "time-splitting") pendant l'intégration dans le modèle de boîte, on est tenté de créer une matrice générale pour tous les niveaux puisque ceux-ci sont complètement indépendants entre eux dans la "boîte". La matrice résultante s'écrira :

$$A = \begin{pmatrix} [A1] & & & & [O] \\ & [A2] & & & \\ & & [A_{ih}] & \dots & \\ [O] & & & \dots & \\ & & & & [A_{ihmax}] \end{pmatrix}$$

[A_{ih}], ih = 1,2, ... , ihmax étant les matrices A_n relatives à chaque niveau. ihmax est le nombre total de niveaux ; l'ordre de A_n sera de (N*ihmax).

Mais on sait parfaitement que l'utilisation des méthodes directes pour la résolution du système :

$$AY = B \quad (A \text{ matrice carrée d'ordre } N)$$

pour N grand serait à déconseiller à cause du nombre d'opérations nécessaires du type αn^3 (Ciarlet et Thomas, 1982) (pour la méthode de Gauss α =constante) si le calcul était en scalaire (c'est à dire calculateur non vectoriel). Par contre, pour des machines vectorielles, probablement il serait plus intéressant de créer une matrice-bloc (diagonale par ailleurs) du type A.

La figure II.8.3 donne la variation du temps-CPU-CRAY2 pour résoudre AX=B en fonction de l'ordre N de A en utilisant un programme bibliothèque optimisé dénommé MINV sur le CRAY 2. Elle montre effectivement que les matrices-blocs nécessitent d'être étudiées dans les modèles à 3 dimensions vu l'aspect des courbes (temps= $\alpha\sqrt{N}$) tendant à l'infini vers une asymptote.

La différence marquée entre les courbes a et b (suivant que N soit respectivement impair et pair) est tout simplement liée au calculateur que nous avons utilisé (CRAY 2).

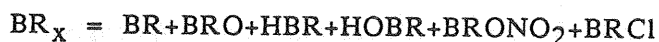
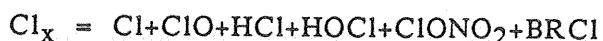
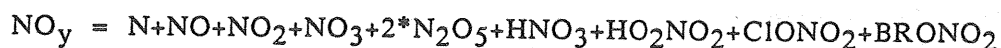
Cette amélioration ne rentre pas dans le cadre de cette thèse.

II.10. VALIDATION DU MODELE DE BOITE

II.10.1. Caractéristiques du modèle de boîte

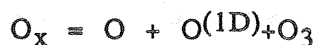
Nous allons montrer, dans la dernière partie de ce chapitre, que les résultats du modèle de boîte sont globalement consistants avec l'ensemble des mesures connues ou avec les résultats d'autres modèles. Cette comparaison est approximative. En effet, les conditions particulières qui prévalent au cours d'une expérience (la température par exemple) sont rarement fournies dans les publications. Dans le prochain chapitre, nous utiliserons le modèle pour effectuer des études précises de l'évolution de certains constituants : NO_3 , NO , NO_2 , O_3 , en comparant nos résultats théoriques avec des mesures effectuées au cours de vols ballons ou à partir du sol, pour lesquelles un maximum d'informations sur les conditions particulières de l'expérience sont connues.

Un tel modèle (sans transport) peut être utilisé, dans la moyenne et la haute stratosphère, dans la basse mésosphère, à basse et moyenne latitude, pour étudier les variations diurnes d'un grand nombre de constituants. Il est nécessaire pour cela de fixer le rapport de mélange de quelques constituants sources qui eux dépendent fortement du transport. Les constituants sources sont H_2O , CH_4 , CO et H_2 . Il est nécessaire également de fixer le rapport de mélange des familles :

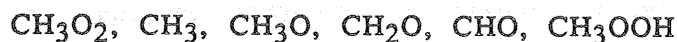


Remarquons que dans ce type de modèle les termes de pertes et productions photochimiques de ces familles sont nuls. Le rapport de mélange de celles-ci reste en effet constant au cours de l'intégration.

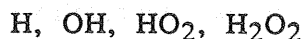
Dans cette région de l'atmosphère le rapport de mélange des autres constituants (constituants variables) est fonction, principalement, du rapport de mélange des constituants sources et de celui des familles et non de leur propre répartition spatiale, c'est à dire du transport. Outre les constituants appartenant aux familles citées plus haut, les constituants variables sont ceux de la famille :



ceux provenant de l'oxydation du méthane :



et les composés hydrogénés :



Ces constituants réagissent entre eux suivant les réactions indiquées dans le tableau II.10.1. Les constantes de vitesse des réactions sont celles fournies par J.P.L (1987). Le calcul des coefficients de photodissociation est effectué en découpant l'intervalle spectral 120 nm à 735 nm en 171 intervalles. Les sections efficaces d'absorption des différents constituants et l'efficacité quantique de la photodissociation de ces constituants utilisés dans ce calcul sont celles également fournies par J.P.L. (1987). En ce qui concerne le coefficient de photodissociation de O_2 , cependant, la contribution de l'intervalle spectral correspondant aux bandes de Schumann-Runge est calculée en se servant de la paramétrisation de Frederick et Hudson (1980). Les flux solaires au sommet de l'atmosphère, les sections efficaces d'absorption de l'oxygène moléculaire et de l'ozone et les coefficients de transmission dans l'intervalle spectral des bandes de Schumann-Runge, également nécessaires pour effectuer le calcul des coefficients de photodissociation, sont ceux donnés par WMO (1986).

Ce modèle est purement local. Lorsque nous comparerons nos résultats théoriques avec des mesures particulières nous pourrons le contraindre avec des paramètres mesurés tels que la température et la pression. Nous fixerons également le jour de l'année et la latitude qui déterminent la durée de l'ensoleillement au cours de la journée et l'inclinaison du soleil à tout instant. Nous pourrions également fixer la quantité intégrée d'ozone au dessus du lieu de la mesure, nécessaire pour calculer le flux solaire incident en ce lieu, si celle-ci a pu être déterminée expérimentalement. Cette mesure peut être effectuée par des satellites. La quantité intégrée d'oxygène moléculaire, elle aussi nécessaire au calcul de ce flux, est obtenue par la donnée de la pression.

Dans ce chapitre, nous avons fixé ces grandeurs à des valeurs moyennes. La latitude est 30° et le jour de l'année correspond à un équinoxe.

Le rapport de mélange de tous les constituants variables, en fonction de l'heure de la journée, est obtenu en intégrant les équations de continuité, sur quelques jours, jusqu'à ce que l'on obtienne des résultats identiques d'un jour sur l'autre (la latitude et le jour de l'année ne varient pas au cours de l'intégration). Le nombre de jours d'intégration nécessaire dépend de l'altitude. Entre 40 et 50 km d'altitude, 5 jours suffisent. A 30 km il est nécessaire d'intégrer 10 jours, tandis qu'à 25 km il faut 20 jours. Dans ce dernier cas les phénomènes dynamiques peuvent influencer sur le rapport de mélange de quelques constituants dits variables. On peut toujours, cependant, utiliser notre modèle à condition de fixer d'autres constituants comme l'ozone en particulier. On a pu montrer que le résultat de l'intégration dépend peu des valeurs initiales des rapports de mélange des constituants variables (à condition évidemment que la somme des rapports de mélange des constituants d'une même famille soit égale au rapport de mélange imposé à la famille).

Le temps de calcul nécessaire est relativement faible. Il est donc possible de tenir compte, de façon précise, de beaucoup de paramètres physiques. Le calcul de coefficients de photodissociation, en particulier, est effectué en tenant compte de la géométrie sphérique, lors du calcul du flux solaire incident, ainsi que de la diffusion Rayleigh et Mie (dans ce dernier cas, il est nécessaire de fixer un profil de la concentration des aérosols ainsi que la loi de diffusion, en fonction de l'altitude et de la longueur d'onde). Le calcul de ces coefficients tient compte également de la température, imposée dans le modèle, dont dépendent les sections efficaces de certains constituants (N_2O_5 en particulier). Le calcul du flux diffusé est effectué de façon très simplifiée. On admet que ce flux est diffusé, principalement, par les basses couches de l'atmosphère. Soit F_i , le flux incident à 10 km d'altitude, on admet qu'à cette altitude, et à cette altitude seulement, un flux est diffusé vers le haut, en faisant un angle de 30° avec la verticale. L'intensité F_d de ce flux est donné par :

$$F_d = 2 \cdot A \cdot \cos \theta F_i$$

où θ est l'angle zénithale du soleil

F_i est le flux direct à 10 km d'altitude

A est un paramètre qui rend compte de l'albedo de la terre et de la diffusion par les basses couches de l'atmosphère.