



**HAL**  
open science

# Influence de la couche limite convective sur la réactivité chimique en Afrique de l'Ouest

Fabien Brosse

► **To cite this version:**

Fabien Brosse. Influence de la couche limite convective sur la réactivité chimique en Afrique de l'Ouest. Océan, Atmosphère. Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier), 2017. Français. NNT : . tel-01727552v1

**HAL Id: tel-01727552**

**<https://theses.hal.science/tel-01727552v1>**

Submitted on 9 Mar 2018 (v1), last revised 23 Jan 2019 (v2)

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

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



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par : *l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)*

---

---

Présentée et soutenue le *04 décembre 2017* par :

**FABIEN BROSSE**

**Influence de la couche limite convective sur la réactivité  
chimique en Afrique de l'Ouest**

---

---

### JURY

SERGE CHAUZY

KARINE SARTELET

LAURENT MENUT

KATHARINE LAW

CÉLINE MARI

MAUD LERICHE

Professeur d'Université

Directrice de Recherche

Directeur de Recherche

Directrice de Recherche

Directrice de Recherche

Chargé de Recherche

Président du jury

Rapporteuse

Rapporteur

Rapporteuse

Directrice de Thèse

Directrice de Thèse

---

**École doctorale et spécialité :**

*SDU2E : Océan, Atmosphère, Climat*

**Unité de Recherche :**

*Laboratoire d'Aérodynamique (UMR 5560)*

**Directeur(s) de Thèse :**

*Maud Leriche et Céline Mari*

**Rapporteurs :**

*Karine Sartelet, Laurent Menut et Katharine Law*



# Remerciements

Les premiers remerciements que je souhaite adresser vont à Maud Leriche et Céline Mari, mes directrices de thèse. Ce travail n'aurait pas été possible sans elles et je souhaite leur exprimer ma gratitude pour leur aide précieuse. La pédagogie, le sens de l'écoute, la disponibilité et l'engagement dont elles ont fait preuve m'ont donné la confiance nécessaire pour mener à bien ces travaux de thèse.

Je remercie également les membres du jury Karine Sartelet, Laurent Menut et Kathy Law d'avoir accepté d'être mes rapporteurs et d'évaluer mes travaux. Ce manuscrit a grandement bénéficié de leurs remarques et de leurs questionnements. Je tiens aussi à remercier Serge Chauzy pour avoir présidé le jury lors de la soutenance. Merci également à Fleur Couvreur et Mat Evans, membres de mon comité de thèse, pour avoir assisté scientifiquement le déroulement de cette thèse. Les nombreuses questions scientifiques soulevées lors de discussions m'ont permis d'améliorer ce travail.

Merci à tous les collègues du Laboratoire d'Aérodynamique qui ont facilité le bon déroulement de ces trois années de recherche. Je pense particulièrement à tous ceux que j'ai sollicité à plusieurs reprises : Juan Escobar et Didier Gazen pour leur aide diverse et variée sur le modèle Méso-NH, Claire Delon et Cathy Liousse pour m'avoir éclairé sur les émissions de composés chimiques, et Laurent Cabanas et Jérémy Leclercq pour leur aide sur Linux.

Cette thèse m'a également permis de participer à la campagne de terrain du projet européen DACCIWA en Afrique de l'Ouest. Cela a été une occasion extraordinaire de voir le déroulement d'un projet d'une telle envergure. Je n'oublie pas Adrien Deroubaix, Rémi Meynadier, Marco Gaetani et Cyrille Flamant qui ont rendu ce séjour au Togo si passionnant.

Je dois également remercier tous les non-permanents du laboratoire pour avoir rendu agréable ces trois années, qu'il s'agisse de pauses au travail ou en dehors. Merci tout particulièrement à PEB, Léo, Guigui, Alex, Flore, Krikri, Mélo, Lucie (la place manque pour citer tout le monde...) pour toutes ces discussions plus ou moins encourageantes, surtout pendant la rédaction du manuscrit, autour d'un café ou d'un verre. Merci aussi à Irene pour avoir partagé le même bureau avec toujours la même gentillesse pendant une grande partie de ces trois années.

Je ne peux oublier de mentionner des amis de longue date m'ayant toujours supporté et permis de discuter d'autre chose que de science, que ce soit en France ou en voyage : Mikou, Pierre, Steve, Sylvain, Clément (et tous les autres que j'ai certainement oublié).

Je remercie aussi chaleureusement ma famille et ma belle-famille, soutien infaillible et toujours présent pendant la fin de la thèse.

Finalement, merci infiniment à Mathilde pour sa patience et sa compréhension dans les moments de doute qui m'ont aidé à parvenir à la fin de cette aventure scientifique et humaine.

## Résumé

Ce travail de thèse porte sur l'influence de la couche limite convective nuageuse sur la réactivité chimique en Afrique de l'Ouest. Pour répondre à cet objectif, des simulations à l'échelle décimétrique (50 m) sont réalisées avec le modèle atmosphérique Meso-NH couplé à un mécanisme chimique détaillé représentant la chimie atmosphérique en phases gazeuse et aqueuse. A cette échelle dite LES (Large Eddy Simulation), les caractéristiques tri-dimensionnelles spatiales et temporelles de structures turbulentes sont résolues explicitement. Les thermiques de la couche limite convective sont identifiés à l'aide d'une méthode d'échantillonnage conditionnel reposant sur les concentrations d'un traceur passif à décroissance radioactive. Il est acquis que l'influence du transport turbulent sur la redistribution des espèces chimiques dépend de la durée de vie de ces espèces. Des ségrégations spatiales sont ainsi créées au sein de la couche limite convective qui atténuent ou augmentent l'efficacité de réaction entre deux espèces. Pour quantifier l'influence des thermiques secs ou nuageux sur le transport et le bilan chimique des espèces réactives, le nombre de Damköhler et l'intensité de ségrégation ont été codés. Ces diagnostics permettent d'évaluer pour chaque espèce l'influence du transport et la covariance chimique avec ses réactifs.

Les campagnes de terrain des programmes AMMA et plus récemment DACCIWA servent de cadre pour définir la dynamique et les forçages chimiques (initialisation et émissions) des simulations. Deux environnements sont étudiés. Le premier est représentatif d'un environnement biogénique dominé par des émissions naturelles de COV. Le second reproduit une zone urbaine typique d'une ville moyennement polluée en bordure du Golfe de Guinée (Cotonou au Bénin). Par soucis de simplification, l'analyse des simulations est limitée à la réaction de l'isoprène avec OH dans le cas biogénique et la réaction des aldéhydes C>2 avec OH dans le cas urbain.

L'influence de la couche limite convective est étudiée à l'échelle des thermiques et à l'échelle du domaine complet. Cette dernière échelle permet de faire le lien avec les modèles de plus faible résolution spatiale pour lesquels est faite l'hypothèse de mélange parfait et immédiat, négligeant la variabilité spatiale des espèces chimiques au sein d'une maille.

Les premiers résultats sont basés uniquement sur la phase gazeuse. Le développement nuageux dans la couche limite convective n'intervient alors que sur le transport vertical des espèces chimiques. La simulation montre que les thermiques sont des zones de réaction privilégiées où la réactivité est maximale. Le transport par les thermiques réduit jusqu'à 30%, à l'échelle du domaine, la réaction entre l'isoprène et le radical OH au sommet de la couche limite dans l'environnement biogénique. En dehors de cette zone, l'intensité de la ségrégation entre les deux composés est faible. L'erreur sur la réactivité totale de OH lorsque la discrimination spatiale par les thermiques est négligée est de 9%, n'expliquant qu'une faible partie de la réactivité manquante de OH observée lors de précédentes campagnes de mesure réalisées dans des environnements riches en isoprène et pauvres en NOx. Dans le cas urbain, la réaction entre les aldéhydes C>2 et OH est augmentée jusqu'à 16% dans la couche nuageuse. La réactivité de OH est de 15 à 40% supérieure dans les thermiques comparé au reste du domaine, valeur variant suivant les cas considéré et l'heure de la journée. Comme les thermiques n'occupent qu'une petite part du domaine, l'impact des mouvements turbulents sur la réactivité de OH moyennée sur le domaine atteint une diminution maximale de 9% pour le cas biogénique et une augmentation maximum de 5% pour le cas anthropique.

Les simulations LES incluant la chimie en phase aqueuse révèlent une décroissance importante des rapports de mélange du radical hydroxyle OH associée au nuage. En conséquence, les rapports de mélange de l'isoprène et des aldéhydes C>2 augmentent à ces altitudes. A l'échelle du domaine, la covariance de l'isoprène avec OH reste négative. L'intensité de ségrégation atteint -70% au sommet de la couche limite, témoignant d'une ségrégation accrue par la chimie en phase aqueuse à ces altitudes. Les taux de réactions entre l'isoprène et OH sont donc diminués dans la couche nuageuse. Dans le cas urbain, le signe de la ségrégation change de positif (taux de réaction effectif augmenté) le matin à négatif l'après-midi (le taux de réactions entre les aldéhydes C>2 et OH diminue) sans excéder 10% dans un sens ou dans l'autre. La chimie en phase aqueuse a un impact faible à modéré sur la réactivité totale de OH moyennée sur l'ensemble de la couche limite respectivement pour les cas anthropique et biogénique.

Prendre en compte la ségrégation des masses d'air par les mouvements turbulents dans des modèles régionaux ou globaux augmenterait la réactivité de OH dans des environnements urbains mais la réduirait dans des environnements biogéniques.

## Abstract

This thesis focuses on the influence of the convective and cloudy boundary layer on the chemical reactivity in West Africa. To answer this question, high resolution simulations (50m) are performed on the atmospheric model Meso-NH coupled to a detailed chemical scheme representing the gaseous and aqueous phases. This spatial scale allows to explicitly represent the spatial and temporal characteristics of turbulent structures. Thermals in the boundary layer are identified by a conditional sampling based on a radioactive-decay passive scalar. The turbulent transport influence on the redistribution of chemical species depends on the chemical lifetimes of these species. Spatial segregation is created within the convective boundary layer that increases or decreases the mean reaction rates between compounds.

AMMA campaign field study, and more recently DACCIWA, are used to define dynamical and chemical forcing of two simulated environments. The first one is representative of a biogenic environment dominated by natural emissions of VOC. The second reproduces a moderately polluted typical urban area of the Guinean Gulf (Cotonou in Benin). For the sake of simplicity, simulations analysis are limited to the chemical reaction between isoprene and OH in the biogenic case, and the reaction between C>2 aldehydes and OH in the anthropogenic case.

The convective boundary layer influence is studied at thermal and domain scale. This makes the connection with coarse resolution models for which a hypothesis of perfect and immediate mixing is made, neglecting the spatial variability of chemical species within a grid cell.

The first results are based on the gaseous phase only. Cloudy development in the convective boundary layer only affects the vertical transport of chemical species. The simulations show that thermals are preferential reaction zones where the chemical reactivity is the highest. The top of the boundary layer is the region characterized by the highest calculated segregation intensities but of the opposite sign in both environments. In the biogenic environment, the inhomogeneous mixing of isoprene and OH in this zone leads to a maximum decrease of 30% of the mean reaction rate. In the anthropogenic case, the effective rate constant for OH reacting with aldehydes is 16% higher at maximum than the averaged value. The OH reactivity is higher by 15 to 40% inside thermals compared to the surroundings depending on the chemical environment and time of the day. Because thermals occupy a small fraction of the simulated domain, the impact of turbulent motions on the domain-averaged OH total reactivity reaches a maximum 9% decrease for the biogenic case and a maximum of 5% increase for the anthropogenic case.

LES simulations including the aqueous reactivity reveal a significant decrease in OH mixing ratios associated to the presence of clouds. Consequently, isoprene and C>2 aldehydes mixing ratios increase at these altitudes. At domain scale, isoprene and OH covariances remain negative. The segregation intensity reaches 70% at the top of the boundary layer, demonstrating an increased segregation by the aqueous phase at these heights. Mean reaction rates between isoprene and OH are thus decreased in the cloudy layer. In the urban case, segregation sign change from positive in the morning to negative in the afternoon without exceeding 10%. The aqueous reactivity has small and moderate impacts on the OH total reactivity averaged over the whole boundary layer respectively in the anthropogenic and biogenic cases.

Accounting for air masses segregation by turbulent motions in regional or global models

---

could increase the OH reactivity in urban environments but would lower OH reactivity in biogenic environments. In neither cases, the segregation alone is sufficient to resolve the underestimation between observed and modeled OH reactivity.

---

# Table des matières

---

Table des figures	ix
Liste des tableaux	xv
<b>1 Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>2 Dynamique de la couche limite convective</b>	<b>7</b>
2.1 Origine et propriétés de la turbulence dans la couche limite atmosphérique	8
2.2 Spectre d'énergie . . . . .	10
2.3 Évolution et structure de la couche limite convective . . . . .	11
2.4 Couche limite nuageuse . . . . .	14
2.5 La turbulence dans le modèle Meso-NH . . . . .	15
2.5.1 Approche statistique . . . . .	15
2.5.2 Paramétrisation de la turbulence . . . . .	16
<b>3 Réactivité chimique et couche limite convective</b>	<b>21</b>
3.1 La chimie de HO <sub>x</sub> en couche limite . . . . .	22
3.1.1 Description du bilan de HO <sub>x</sub> . . . . .	22
3.1.2 Mécanismes potentiels de recyclage de OH . . . . .	26
3.1.3 Formulation et mesure de la réactivité de OH . . . . .	28
3.2 Impact du mélange turbulent sur la chimie . . . . .	30
3.2.1 Mélange turbulent et réactions chimiques . . . . .	30
3.2.2 Influence de la turbulence sur la réactivité chimique . . . . .	37
<b>4 Cadre de l'étude : des campagnes de mesures à la simulation</b>	<b>41</b>
4.1 Méthodologie . . . . .	42
4.1.1 Simulation aux grandes échelles de l'écoulement turbulent . . . . .	42
4.1.2 Données du programme AMMA . . . . .	43

4.2	La modélisation numérique . . . . .	43
4.2.1	Simulations LES semi-idéalisées de régimes chimiques contrastés en Afrique de l'Ouest . . . . .	43
4.2.2	Configuration du modèle atmosphérique Meso-NH . . . . .	44
4.2.3	Le modèle de surface SURFEx . . . . .	45
4.2.4	Équations de continuité des espèces chimiques . . . . .	46
4.2.5	Diagnostiques utilisés . . . . .	49
4.3	Cas du 1er août 2006 de la campagne AMMA . . . . .	50
4.3.1	Conditions dynamiques en Afrique de l'Ouest . . . . .	50
4.3.2	Description dynamique du cas d'étude . . . . .	52
4.3.3	Régimes chimiques en Afrique de l'Ouest . . . . .	54
4.3.4	Analyse de la simulation LES . . . . .	59
<b>5</b>	<b>Influence des thermiques sur la réactivité chimique de l'atmosphère</b>	<b>69</b>
5.1	Impact du mélange turbulent sur les réactions de OH . . . . .	70
5.1.1	Transport vertical et temps de vie chimique . . . . .	70
5.1.2	Évolution spatio-temporelle de la ségrégation . . . . .	75
5.2	Bilan chimique et réactivité du radical OH . . . . .	82
5.2.1	Bilan chimique de OH dans les thermiques et dans l'environnement	82
5.2.2	Réactivité de OH au sein de la couche limite convective . . . . .	88
5.3	Conclusions . . . . .	92
<b>6</b>	<b>Chimie en phase aqueuse et réactivité de OH dans une couche limite convective</b>	<b>95</b>
6.1	Modifications de la répartition des composés par la chimie en phase aqueuse	96
6.1.1	Solubilité des composés chimiques et impact sur le transport . . . . .	97
6.1.2	Perturbations des réactions de OH par la phase aqueuse . . . . .	108
6.2	Impact de la chimie aqueuse sur les sources et puits du radical OH . . . . .	112
6.2.1	Bilan chimique de OH dans les thermiques et dans l'environnement	112
6.2.2	Réactivité de OH en phase gazeuse . . . . .	116
6.3	Conclusions . . . . .	119
<b>7</b>	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>123</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>131</b>
	<b>Annexes</b>	<b>153</b>

---

# Table des figures

---

<b>Dynamique de la couche limite convective</b>	<b>8</b>
2.1 Schéma du spectre d'énergie dans la couche limite atmosphérique tiré de Kaimal and Finnigan (1994) . . . . .	11
2.2 Évolution diurne schématique de la couche limite convective . . . . .	12
2.3 Profils moyens de $\theta$ et du flux de flottabilité $\overline{w'\theta'}$ dans la couche limite convective, d'après Driedonks and Tennekes (1984). . . . .	12
2.4 Budget d'énergie cinétique turbulente dans une couche limite convective, normalisé par $w^*/h$ , d'après Moeng and Sullivan (1994). $\epsilon$ est la dissipation, P le transport par fluctuations de pression, S la production par le cisaillement, T le transport turbulent et B la production thermique. . . . .	18
<b>Réactivité chimique et couche limite convective</b>	<b>22</b>
3.1 Représentation schématique du mécanisme $O_3 - NO_x - HO_x$ en troposphère. Extrait de Jacob (2000). . . . .	23
3.2 Représentation schématique de la couche limite convective. Extrait de Vinueza and Vilà-Guerau de Arellano (2005). . . . .	31
3.3 Concentrations instantanées d'un composé émis en surface pour (a) une réaction lente ( $Da=0.1$ ) et (b) une réaction rapide ( $Da=10$ ). Extrait de Sykes et al. (1994). . . . .	35
<b>Cadre de l'étude : des campagnes de mesures à la simulation</b>	<b>42</b>
4.1 Cycles diurnes de flux de chaleur latente (bleu) et sensible (rouge) calculées par SURFEX . . . . .	47

4.2	(a) Cycle diurne composite de l'advection grande échelle de la surface à 3000 m d'altitude de température potentielle ( $K.s^{-1}$ ), (b) de rapport de mélange de vapeur d'eau ( $g.kg^{-1}.s^{-1}$ ), (c) de la direction du vent ( $^{\circ}$ ) et de l'intensité du vent ( $m.s^{-1}$ ) prescrits pour l'ensemble des simulations. . . . .	53
4.3	Profils verticaux moyens de température potentielle (a), de rapport de mélange de vapeur d'eau (b) et d'eau nuageuse (c). Chaque figure est composée de quatre profils représentant quatre échéances : 0600 UTC (noir), 1000 UTC (rouge), 1400 UTC (vert) et 1700 UTC (bleu). . . . .	55
4.4	(a) Patch d'émissions biogéniques (vert) et (b) anthropiques (rouge) . . . . .	57
4.5	Cycles diurnes des émissions d'isoprène (vert), de NO (marron) et des monoterpènes (rouge et bleu) pour les émissions biogéniques . . . . .	58
4.6	(a) Évolution diurne de la hauteur de couche limite calculée grâce à la méthode bulk-Richardson (rouge) et à la méthode du traceur (bleu). (b) Profils verticaux de température potentielle virtuelle simulée à 0600 (noir), 1000 (rouge), 1400 (vert) et 1700 UTC (bleu). (c) Évolution temporelle de la couverture nuageuse simulée . . . . .	61
4.7	(a) Coupes horizontales de rapport de mélange d'eau nuageuse à 1000 UTC et à 800 m d'altitude , et (b) à 1400 UTC et 1000 m d'altitude. Les lignes en tirets noirs représentent les positions des coupes verticales à (c) 1000 UTC et $y = 1$ km et (d) à 1400 UTC et $y = 7.5$ km. Les isolignes noires représentent les thermiques identifiés par le conditional sampling. . . . .	63
4.8	(a) Profils verticaux de l'aire occupée par les thermiques (a) à 0600 (noir), 1000 (rouge), 1400 (vert) et 1700 UTC (bleu). (b) Nombre de cellules occupées par les thermiques suivant la verticale intégrée de 0600 à 1700 UTC lors du troisième jour de simulation. . . . .	64
4.9	(a)-(c) Cycles diurnes des concentrations simulées d'isoprène (vert), de OH (rouge), d'ozone (violet), de ALD2 (noir) et (b)-(d) de NO (marron) et $NO_2$ (bleu). (a)-(b) pour la simulation biogénique, (c)-(d) pour la simulation anthropique. Les lignes correspondent au rapport de mélange moyen entre la surface et 600 m d'altitude, et les zones colorées définissent le minimum et le maximum des profils verticaux moyennés sur le domaine de la surface à 600 m d'altitude. . . . .	65
<b>Influence des thermiques sur la réactivité chimique de l'atmosphère</b>		<b>70</b>
5.1	Isoprène (ppb) pour le cas biogénique à (a) 0800, (b) 1200 et (c) 1600 UTC. Chaque figure est composée à gauche d'une coupe verticale (réalisée respectivement à $y = 2.5, 5$ et $9$ km) et à droite du profil vertical moyenné sur le domaine. L'aire colorée représente l'intervalle (moyenne $\pm$ l'écart-type). La moyenne dans les thermiques correspond à la ligne pointillée et la moyenne dans le reste du domaine à la ligne en tirets. . . . .	72

5.2	Identique à la figure 5.1 mais pour le radical OH (ppt) dans la simulation biogénique . . . . .	74
5.3	Identique à la figure 5.1 mais pour le taux de réaction $k \cdot [ISOP] \cdot [OH]$ (ppt.s <sup>-1</sup> ) entre l'isoprène et le radical OH dans la simulation biogénique . . . . .	75
5.4	Identique à la figure 5.1 mais pour l'espèce ALD2 (ppb) dans la simulation anthropique . . . . .	76
5.5	Identique à la figure 5.1 mais pour le radical OH (ppt) dans la simulation anthropique . . . . .	77
5.6	Identique à la figure 5.1 mais pour le taux de réaction $k \cdot [ALD2] \cdot [OH]$ (ppt.s <sup>-1</sup> ) entre ALD2 et le radical OH dans la simulation anthropique . . . . .	78
5.7	Évolution diurne du coefficient de ségrégation $I_s$ entre l'isoprène et OH dans le cas biogénique. La hauteur de couche limite est représentée en rouge et calculée à l'aide de la méthode utilisant le traceur passif. . . . .	79
5.8	Identique à la figure 5.7 pour le coefficient de ségrégation $I_s$ entre ALD2 et OH dans le cas anthropique. . . . .	81
5.9	Bilan chimique instantané du radical OH à 1200 UTC pour le cas biogénique moyenné à (a) 20 m (a) et (b) 1200 m. Les termes de destruction (resp. production) sont en rouge (resp. bleu) pour les thermiques et rouge (resp. bleu) pale pour l'environnement. La longueur des barres détermine la valeur absolue et les pourcentages la valeur relative. Le total des termes de destruction et production est donné par le nombre entre parenthèses dans la légende. Les noms des espèces chimiques sont ceux du mécanisme chimique ReLACS 3.0 . . . . .	83
5.10	Identique à la figure 5.9 mais pour la simulation anthropique . . . . .	87
5.11	Réactivité de OH (s <sup>-1</sup> ) dans les thermiques (rouge), dans l'environnement (bleu) et moyenné sur le domaine (vert) à 20 m pour le cas biogénique. . . . .	89
5.12	Évolution temporelle de l'erreur relative moyenne $E_R^{OH}$ faite sur la réactivité de OH pour le cas biogénique. . . . .	90
5.13	Identique à la figure 5.11 mais pour le cas anthropique . . . . .	91
5.14	Évolution temporelle de l'erreur relative moyenne $E_R^{OH}$ faite sur la réactivité de OH pour le cas anthropique. . . . .	92
5.15	Représentation schématique du transport de composés par les thermiques dans le cas biogénique (gauche) et anthropique (droite). L'isoprène est représenté en vert, OH en rouge et les aldéhydes C>2 en bleu. La ligne pointillée correspond au niveau de condensation. . . . .	94

**Étude d'impact de la chimie aqueuse sur la redistribution des composés gazeux au sein d'une couche limite convective** **96**

6.1	OH (ppt) pour le cas biogénique avec activation de la chimie aqueuse à (a) 0800, (b) 1200 et (c) 1600 UTC. Les thermiques identifiés à l'aide du conditional sampling apparaissent en noir et la valeur seuil de 5e-8 vol/vol pour le contenu en eau liquide en bleu. Chaque figure est composée à gauche d'une coupe verticale (réalisées respectivement à $y = 2.5, 5$ et $8.5$ km) et à droite du profil vertical moyenné sur le domaine. L'aire colorée représente l'intervalle (moyenne $\pm$ l'écart-type). La moyenne dans les thermiques correspond à la ligne pointillée et la moyenne dans le reste du domaine à la ligne en tirets. . . . .	99
6.2	Différence de rapports de mélange du radical OH en phase gazeuse (%) entre les simulations biogéniques avec et sans chimie aqueuse à (a) 0800 UTC, (b) 1200 UTC et (c) 1600 UTC. La moyenne sur le domaine est représentée en trait plein, dans les thermiques en ligne pointillée et dans le reste du domaine en tirets. . . . .	100
6.3	Similaire à la figure 6.1 mais pour l'isoprène en phase gazeuse dans la simulation biogénique avec chimie aqueuse. . . . .	101
6.4	Différence de rapports de mélange de l'isoprène (%) entre la simulation biogénique avec et sans chimie aqueuse à (a) 0800 UTC, (b) 1200 UTC et (c) 1600 UTC. La moyenne sur le domaine est représentée en trait plein, dans les thermiques en ligne pointillée et dans le reste du domaine en tirets. . . . .	103
6.5	Identique à la figure 6.1 mais pour le radical OH (ppt) dans la simulation anthropique avec activation de la chimie aqueuse . . . . .	105
6.6	Similaire à la figure 6.2 mais pour la simulation anthropique avec chimie aqueuse. . . . .	106
6.7	Identique à la figure 6.3 mais pour l'espèce ALD2 (ppb) dans la simulation anthropique avec activation de la chimie aqueuse . . . . .	107
6.8	Similaire à la figure 6.2 mais pour les aldéhydes C>2 dans la simulation anthropique avec chimie aqueuse. . . . .	109
6.9	Évolution diurne de la ségrégation entre l'isoprène et OH dans le cas biogénique avec activation de la chimie aqueuse. La hauteur de couche limite est représentée en rouge et calculée à l'aide de la méthode utilisant le traceur passif. . . . .	110
6.10	Identique à la figure 6.9 pour le coefficient de ségrégation $I_s$ entre ALD2 et OH dans le cas anthropique avec activation de la chimie aqueuse. . . . .	111

6.11	Bilan chimique du radical OH en phase gazeuse à 1200 UTC pour le cas biogénique avec chimie aqueuse moyenné à (a) 20 m (a) et (b) 1200 m. Les termes de destruction (resp. production) sont en rouge (resp. bleu) pour les thermiques et rouge (resp. bleu) pale pour l'environnement. La longueur des barres détermine la valeur absolue et les pourcentages la valeur relative. Le total des termes de destruction et production est donné par le nombre entre parenthèses dans la légende. Les noms des espèces chimiques sont ceux du mécanisme chimique ReLACS 3.0 . . . . .	113
6.12	Identique à la figure 6.11 mais pour la simulation anthropique avec chimie aqueuse . . . . .	115
6.13	Réactivité de OH ( $s^{-1}$ ) dans les thermiques (rouge), dans l'environnement (bleu) et moyenné sur le domaine (vert) à 20 m pour le cas biogénique avec chimie aqueuse. . . . .	117
6.14	Évolution temporelle de l'erreur relative moyenne $E_R^{OH}$ faite sur la réactivité de OH pour le cas biogénique avec chimie aqueuse. . . . .	118
6.15	Identique à la figure 6.13 pour le cas anthropique . . . . .	119
6.16	Évolution temporelle de l'erreur relative moyenne $E_R^{OH}$ faite sur la réactivité de OH pour le cas anthropique avec chimie aqueuse. . . . .	119
7.1	Espèces chimiques présentes dans CACM. Extrait de (Griffin, 2002) . . . . .	157
7.2	Réactions chimiques contenues dans CACM. Extrait de (Griffin, 2002) . . . . .	164
7.3	Constantes des réactions trimoléculaires contenues dans CACM. Extrait de (Griffin, 2002) . . . . .	165
7.4	Autres constantes de réactions contenues dans CACM. Extrait de (Griffin, 2002) . . . . .	166
7.5	Autres constantes de réactions contenues dans CACM. Extrait de (Griffin, 2002) . . . . .	166
7.6	Espèces de CACM regroupées dans ReLACS 2.0. Extrait de Tulet et al. (2006) . . . . .	167
7.7	Réactions de CACM regroupées dans ReLACS 2.0. Extrait de Tulet et al. (2006) . . . . .	167
7.8	Correspondance entre les espèces de ReLACS 2.0 et 3.0. Extrait de (Berger, 2014) . . . . .	168
7.9	Réactions d'équilibre en phase aqueuse. Extrait de (Berger, 2014) . . . . .	168
7.10	Réactions d'oxydation par le radical OH en phase aqueuse. Extrait de (Berger, 2014) . . . . .	169



---

# Liste des tableaux

---

<b>Dynamique de la couche limite convective</b>	<b>8</b>
<b>Réactivité chimique et couche limite convective</b>	<b>22</b>
<b>Cadre de l'étude : des campagnes de mesures à la simulation</b>	<b>42</b>
4.1 Espèces mesurées par le BAE-146 au dessus d'une forêt au nord du Bénin et équivalence avec le schéma réactionnel ReLACS3 . . . . .	56
4.2 Rapports de mélange initiaux et profils verticaux associés. Les nombres entre parenthèses font référence à un profil uniforme (1), un profil stratosphérique (2) (profil initial multiplié par 1 de 0 à 2000m, par 0.5 de 3000 à 13000m puis par 0.75 au dessus de 14000m), profil de couche limite (3) (multiplié par 2 de 0 à 1000 m, par 0.1 de 2000 à 13000 m et par 0.05 au dessus). . . . .	57
4.3 Émissions pour les cas biogénique et anthropique ( $\text{kg.m}^2.\text{s}^{-1}$ ). Les cycles diurnes des émissions de composés dont le nom est gras sont représentées par des gaussiennes. . . . .	60
4.4 Mesures effectuées pendant la campagne AMMA au dessus de forêts (partie supérieure) et au dessus de zones urbaines (partie inférieure). La dernière colonne renseigne sur le type de données ainsi que sur la localisation. . . .	66
<b>Influence des thermiques sur la réactivité chimique de l'atmosphère</b>	<b>70</b>
5.1 Nombre de Damköhler moyenné sur les 600 premiers mètres à 1200 UTC pour les cas biogénique et anthropique, calculé en considérant $\tau_{turb} \approx 20$ min. . . .	71
<b>Étude d'impact de la chimie aqueuse sur la redistribution des composés gazeux au sein d'une couche limite convective</b>	<b>96</b>

6.1	Nombre de Damköhler moyenné sur les 600 premiers mètres à 1200 UTC pour les cas biogénique et anthropique avec chimie aqueuse, calculé grâce à $\tau_{turb} \approx 20$ min. . . . .	98
-----	--	----

# CHAPITRE 1

---

## Introduction générale

---

L'atmosphère est un milieu où se déroule un grand nombre de transformations physico-chimiques impliquant plusieurs phases (gaz, liquide et solide). Ces réactions mettent en jeu à la fois des composés d'origine naturelle et d'autres induits par des activités anthropiques. Ces espèces chimiques sont en grande partie éliminées de l'atmosphère via des réactions empêchant l'accumulation de polluants et contrôlant ainsi la composition chimique de l'atmosphère. Ces réactions sont majoritairement caractérisées par une oxydation des composés traduisant la capacité oxydante de l'atmosphère. Les radicaux libres ont été identifiés dès le début des années 70 comme des oxydants importants pour la photochimie de la troposphère (Levy, 1971, 1972, 1973). Parmi eux, les radicaux OH et HO<sub>2</sub> ont un rôle primordial. Le radical hydroperoxyde HO<sub>2</sub> est reconnu pour sa contribution principale dans la conversion de NO en NO<sub>2</sub>. Présent en quantité faible dans l'atmosphère, le radical OH (radical hydroxyle) a été pourtant identifié comme le principal oxydant de l'atmosphère de jour pour les gaz traces incluant les gaz à effet de serre. Il contrôle le temps de vie de la plupart des espèces gazeuses et notamment des composés organiques volatils (COV). Le radical OH initie un cycle réactionnel en oxydant les composés organiques. Ce cycle met en jeu d'autres espèces radicalaires (les radicaux alcoyles, organo-peroxydes et hydroperoxydes) et conduit à l'inter-conversion du NO en NO<sub>2</sub> puis à la reformation du radical OH. C'est le cycle qui est à l'origine de la production nette d'ozone. Au cours de ce cycle, d'autres espèces secondaires sont formées comme les composés organiques volatils oxygénés (COVO) comme les aldéhydes ou les cétones. Ceux-ci sont à leur tour oxydés par le radical OH et entretiennent le cycle radicalaire. Cette oxydation des composés organiques peut conduire à la formation d'espèces fortement fonctionnalisées et donc peu volatiles, qui participeront à la formation d'aérosols organiques secondaires (Kanakidou

et al., 2005). Le cycle radicalaire, impliquant OH et HO<sub>2</sub>, agit comme un promoteur de l'oxydation des composés organiques pour conduire à la formation de polluants secondaires d'intérêt atmosphérique.

Étant donné le rôle fondamental des radicaux HO<sub>x</sub> dans la chimie de l'atmosphère, une représentation correcte du réacteur atmosphérique notamment dans les modèles numériques n'est possible que grâce à une compréhension approfondie de la chimie des HO<sub>x</sub>. Des études critiques de la chimie des HO<sub>x</sub> ont été rendues possibles dès le début des années 90 par le développement de nouvelles techniques instrumentales permettant la mesure directe de OH et HO<sub>2</sub> (Eisele and Tanner, 1991, 1993; Mount, 1992; Tanner and Eisele, 1995; Harder et al., 1997; Brune et al., 1998). Le niveau de connaissance des réactions contrôlant la chimie des HO<sub>x</sub> a évolué au fur et à mesure de l'arrivée de nouvelles techniques de mesures de nouveaux composés organiques volatiles, contraignant toujours plus la connaissance des sources et des puits pour OH notamment (Stone et al., 2011a). Si la quantification des radicaux HO<sub>x</sub> permet de fournir de précieuses informations sur la chimie en jeu, elle ne renseigne que sur l'équilibre entre leur production et leur consommation. Un autre paramètre particulièrement intéressant à mesurer est la réactivité de OH, exprimée par l'inverse de son temps de vie. La réactivité manquante, différence arithmétique entre réactivité mesurée et calculée, révèle la présence éventuelle d'espèces non mesurées mais influençant les pertes en OH. Des études récentes montrent ainsi que 50% des puits de OH n'ont pas été mesurés lors d'une campagne de mesure sur Tokyo (Sadana et al., 2004) et plus de 70% au dessus de la forêt amazonienne (Nölscher et al., 2016). Les régions tropicales sont particulièrement favorables à la production de radicaux HO<sub>x</sub> du fait d'un rayonnement solaire important et de fortes températures. L'environnement urbain est caractérisé par l'émission d'un très grand nombre de composés organiques volatiles et des concentrations élevées de NO<sub>x</sub>. La réaction des radicaux avec NO devient dominante. Les régions tropicales sont aussi caractérisées par d'importantes émissions de composés organiques volatiles par la végétation. Des études récentes ont montrées un défaut de connaissance important de la chimie des HO<sub>x</sub> associée à ces régions riches en COV biogéniques (Butler et al., 2008a; Lelieveld et al., 2008; Stone et al., 2011b). Dans un environnement pauvre en NO<sub>x</sub>, ces études ont révélé que les modèles, y compris des modèles zéro-dimensionnels intégrant des schémas chimiques très complets, sous-estiment systématiquement les concentrations observées, parfois jusqu'à un facteur 10 (Stone et al., 2011a). Ces résultats amènent plusieurs hypothèses. La première concerne la nécessité de travailler sur les mécanismes chimiques, notamment le schéma d'oxydation de l'isoprène et de ses produits secondaires (Whalley et al., 2012). L'augmentation des flux de dépôt des espèces intermédiaires a permis dans certains cas d'améliorer la modélisation de OH.

Enfin, et c'est le point qui motive ce travail, la prise en compte de la ségrégation des masses d'air contenant OH et l'isoprène, pouvant conduire à une diminution des taux de réaction entre ces deux espèces.

Les nuages de basses couches dans une couche limite convective influencent le transport de composés chimiques émis en surface soit par la végétation soit par les activités humaines. Le flux de flottabilité induit par la présence de nuages contribue au mélange vertical de composés chimiques présents dans la partie basse de la couche limite (Kim et al., 2012). Le transport vertical de ces espèces est initié par des structures turbulentes cohérentes appelées thermiques se rencontrant dans des couches limites dites convectives (Schumann, 1989), dans lesquelles les effets thermiques sont prépondérants sur les effets dynamiques. Si le temps de vie des composés transportés est comparable à celui du transport par la turbulence, des hétérogénéités se créent dans la répartition spatiale des espèces chimiques. Cette ségrégation des masses d'air influence les taux de réactions entre espèces chimiques. A l'extrême, une ségrégation complète entre deux composés empêche toute réaction chimique. La ségrégation dépend donc sensiblement de la dynamique de la couche limite turbulente. L'approche choisie pour ce travail est d'évaluer ce terme par la modélisation LES, particulièrement adaptée pour l'étude de la dynamique des thermiques, secs ou nuageux.

Les modèles globaux ou régionaux, disposant de maille relativement grossière par rapport au processus en question, paramètrent le mélange turbulent et négligent les termes de covariances entre les composés chimiques. Ils considèrent un mélange immédiat et uniforme au sein de leurs mailles et des concentrations homogènes. Cette hypothèse peut conduire à des erreurs commises sur les taux de réactions entre espèces chimiques comparés à ceux obtenus en résolvant explicitement le mélange par la turbulence (Petersen et al., 1996; Vilà-Guerau de Arellano et al., 2005). La modélisation LES permet une estimation de ces erreurs par le calcul des covariances chimiques en s'appuyant sur des diagnostics dédiés (Schumann, 1989).

Le cadre choisi pour cette étude est celui offert par les programmes AMMA (Redelsperger et al., 2006) et DACCIWA (Knippertz et al., 2015a). Les environnements dynamiques et chimiques utilisés pour la modélisation LES sont directement issus de ces campagnes de terrain en Afrique de l'Ouest. La région d'Afrique de l'Ouest est caractérisée par l'une des plus fortes croissances démographiques au monde (Zhu et al., 2012). Dans un contexte de croissance financière, l'augmentation de la population s'accompagne d'un fort exode rural, favorisant l'émergence de mégacités le long du littoral. L'accroissement de la population urbaine a pour cause une urbanisation grandissante et se traduit par une importante dé-

forestation sur les environnements naturels. L'atmosphère du sud de l'Afrique de l'Ouest est ainsi caractérisée par un mélange d'une multitude de gaz et de particules d'origines et d'influences diverses, naturelles et anthropiques. La dynamique atmosphérique du sud de l'Afrique de l'Ouest est contrôlée par la mousson africaine. Pendant la saison humide, la bande côtière guinéenne est caractérisée par des stratus de basses couches qui se développent et favorisent l'apparition d'une importante couverture nuageuse (Schrage et al., 2007; Schrage and Fink, 2012a). Les mécanismes de formation de ces stratus ne sont pas encore parfaitement compris mais semblent être liés à des processus turbulents au sein de la basse troposphère nocturne.

L'objectif de ce travail est de comprendre quelle est l'influence du mélange turbulent d'espèces chimiques dans une couche convective d'Afrique de l'Ouest sur la réactivité chimique de l'atmosphère. Afin de traiter cette problématique générale, cette étude sera abordée sous trois axes. Le premier concerne l'impact des structures turbulentes sur le transport de composés gazeux en fonction de leur temps de vie chimique puis seront étudiées dans la suite de l'étude les conséquences sur la réactivité chimique de l'atmosphère. Enfin, l'impact de la chimie en phase aqueuse sur les hétérogénéités spatiales de concentrations d'espèces chimiques gazeuses est présenté. Pour répondre aux questions scientifiques, des simulations LES couplées à un mécanisme chimique détaillé sont appliquées pour deux environnements distincts : l'un représentatif d'un cas biogénique influencé par les émissions des sols et de la végétation et l'autre d'un environnement urbain représentatif de la ville de Cotonou au Bénin. Pour chacun de ces cas sont abordés les impacts des structures turbulentes de la couche limite convective sur le transport des réactifs gazeux. L'influence en résultant sur la réactivité de l'atmosphère est aussi discutée, en particulier en lien avec sa capacité oxydante. Ce manuscrit se compose de cinq chapitres.

Le premier chapitre est destiné à dresser un état de l'art sur la dynamique de la couche limite convective. Il reprend les propriétés sur les milieux turbulents et présente les caractéristiques de la couche limite atmosphérique. Quelques généralités sur la présence de nuage en couche limite et sur les paramétrisations de la turbulence dans les modèles numériques sont également abordées.

Le deuxième chapitre porte sur l'état des connaissances de la chimie des radicaux  $\text{HO}_x$  en couche limite. Leur bilan ainsi que des mécanismes de recyclage potentiel de radicaux sont présentés, suivis par une description détaillée de la réactivité du radical OH qui participe à la capacité oxydante de l'atmosphère. Pour finir ce chapitre, un état de l'art des études de l'impact du mélange turbulent sur les réactions chimiques est décrit.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation du modèle atmosphérique de re-

cherche Meso-NH. La configuration utilisée est détaillée, et en particulier le modèle de chimie implémenté dans le modèle. Puis, le cas de la campagne AMMA servant de cadre dynamique est détaillé à la fin de chapitre.

Dans le quatrième chapitre sont présentés les résultats relatifs à l'impact des structures turbulentes sur la réactivité chimique en phase gazeuse de la couche limite en Afrique de l'Ouest. Les modifications par le transport turbulent des réactions d'oxydation de l'isoprène dans le cas naturel et des aldéhydes dans le cas urbain sont discutées, ainsi que les conséquences sur la réactivité totale du radical OH.

Le cinquième chapitre regroupe les résultats préliminaires portant sur l'étude de l'impact de la chimie aqueuse sur la répartition spatiale des composés en couche limite convective dans les deux environnements naturel et urbain. Les implications pour le bilan chimique du radical OH et sa réactivité sont discutées.



## CHAPITRE 2

---

# Dynamique de la couche limite convective

---

### Plan du chapitre

---

<b>2.1</b>	<b>Origine et propriétés de la turbulence dans la couche limite atmosphérique . . . . .</b>	<b>8</b>
<b>2.2</b>	<b>Spectre d'énergie . . . . .</b>	<b>10</b>
<b>2.3</b>	<b>Évolution et structure de la couche limite convective . . . . .</b>	<b>11</b>
<b>2.4</b>	<b>Couche limite nuageuse . . . . .</b>	<b>14</b>
<b>2.5</b>	<b>La turbulence dans le modèle Meso-NH . . . . .</b>	<b>15</b>
2.5.1	Approche statistique . . . . .	15
2.5.2	Paramétrisation de la turbulence . . . . .	16

---

La Couche Limite Atmosphérique (CLA) est définie comme la portion de l'atmosphère directement influencée par la surface. Elle se développe entre la surface et la troposphère libre et son épaisseur varie généralement entre 1 et 2 km. C'est plus précisément la partie de l'atmosphère où la surface a un impact rapide, de l'ordre de l'heure (Stull, 1988), via les échanges de quantité de mouvement, de chaleur et de vapeur d'eau effectués par les mouvements turbulents.

## 2.1 Origine et propriétés de la turbulence dans la couche limite atmosphérique

La surface a un rôle fondamental dans l'évolution de la CLA puisque d'importants échanges énergétiques ont lieu à la surface. Elle absorbe le rayonnement solaire incident durant le jour et se refroidit la nuit via l'émission infra-rouge. Ce cycle diurne a un impact primordial sur l'évolution diurne de la température du sol, et donc sur la température de l'air en contact avec la surface. Le bilan d'énergie de la surface peut se mettre sous la forme :

$$R_{net} = H + LE + G \quad (2.1)$$

Où  $R_{net}$  est le rayonnement net résultant de la différence entre les rayonnements solaire et infrarouge incidents d'une part, et les rayonnements solaire réfléchi et infrarouge montant d'autre part.  $H$  correspond au flux de chaleur sensible,  $LE$  au flux de chaleur latent et  $G$  au flux de chaleur absorbé par le sol.

Les principales caractéristiques de la CLA sont directement liées à celles de la surface. Cette dernière est tout d'abord une importante source d'humidité pour l'atmosphère. Les surfaces continentales stockant l'eau, la CLA s'humidifie par l'évaporation de l'eau contenue dans les sols. De plus, la surface étant immobile, elle engendre une friction avec les déplacements d'air en surface. En conséquence, un gradient de vent est créé dans les basses couches de l'atmosphère, celui-ci étant plus faible en surface qu'en altitude. On notera enfin la présence de plusieurs cycles diurnes au sein de la CLA pour notamment la température et l'humidité.

Trois types de CLA existent en fonction de la valeur du flux de chaleur en surface. La CLA instable ou convective se développe lorsque les flux de chaleur sont positifs, la CLA stable apparaît lorsque les flux de chaleur sont négatifs et la CLA neutre lorsque les flux de chaleur sont nuls. La CLA est surtout marquée par la présence permanente de turbulence, c'est elle qui est responsable de la réponse rapide de l'atmosphère aux

impacts de la surface. De par le mélange induit par le transport par l'air turbulent, une des propriétés de la turbulence est sa diffusivité puisqu'elle tend à rendre le milieu homogène. Elle est également dissipative car elle crée des zones de forts gradients sur de petite échelle spatiale, à une échelle telle que la dissipation visqueuse n'est plus négligeable.

On peut noter deux causes de turbulence, la première est l'instabilité hydrodynamique et la seconde l'instabilité thermique. L'instabilité hydrodynamique est engendrée par un cisaillement de vent en intensité, c'est-à-dire des zones où la vitesse du vent varie perpendiculairement à la direction de l'écoulement. L'écoulement turbulent correspond alors à des instabilités se succédant les unes aux autres. Dans ce cas, la pression et l'advection favorisent l'apparition de petites instabilités, et donc de turbulence. A l'inverse, la viscosité tend à homogénéiser les petites échelles et à stabiliser l'écoulement. Ces deux effets sont antagonistes lors de l'écoulement et on utilise le nombre de Reynolds  $R_e$  pour quantifier cette compétition :

$$R_e = \frac{U \cdot L}{\nu} \quad (2.2)$$

Avec  $L$  et  $U$  représentant les échelles caractéristiques de longueur (en  $m$ ) et vitesse de l'écoulement (en  $m.s^{-1}$ ), et  $\nu$  la viscosité du fluide ( $m^2.s^{-1}$ ). Dans la CLA, le nombre de Reynolds caractéristique est de l'ordre de  $10^9$ , soit bien au-dessus de la valeur critique de  $10^5$  au-delà de laquelle l'écoulement est considéré toujours turbulent. L'instabilité hydrodynamique est donc toujours une source de turbulence au sein des trois types de CLA présentés précédemment.

L'instabilité thermique est causée par des contrastes thermiques au sein de la CLA. Ces différences en température vont créer un gradient de densité, tandis que le système est soumis à la gravité. Ces deux processus s'opposant, il y a création de turbulence. On quantifie le rapport entre les deux par le nombre de Rayleigh  $R_a$  :

$$R_a = \frac{\beta g L^3 \Delta T}{\nu \kappa} = \frac{\text{facteurs déstabilisateurs}}{\text{facteurs stabilisateurs}} \quad (2.3)$$

Où  $\beta$  représente le coefficient de dilatation thermique (en  $K^{-1}$ ),  $g$  l'accélération de pesanteur (en  $m.s^{-2}$ ),  $L$  une grandeur caractéristique de la turbulence (en  $m$ ),  $\Delta T$  la différence de température entre la surface et un point éloigné de la surface (en  $K$ ),  $\nu$  la viscosité du fluide ( $m^2.s^{-1}$ ) et  $\kappa$  la diffusivité thermique (en  $m^2.s^{-1}$ ). Dans la CLA convective, le nombre de Rayleigh a une valeur typique de  $-1.5 \cdot 10^{17}$ , bien inférieure à la valeur seuil de  $-5 \cdot 10^4$  définissant les mouvements convectifs turbulents appelés thermiques. La production thermique de turbulence est spécifique aux CLA convectives.

## 2.2 Spectre d'énergie

La turbulence est composée d'une superposition de tourbillons de différentes tailles entre eux et aussi avec le mouvement moyen de l'écoulement duquel ils tirent leur énergie. Le transfert de l'énergie des grandes échelles aux petites évoqué précédemment et sa conversion en chaleur aux petites échelles où la viscosité n'est plus négligeable sont des processus regroupés sous le nom de cascade énergétique. Pour comprendre ce phénomène de cascade énergétique et identifier les échelles mises en jeu, il est nécessaire de procéder à une décomposition spectrale de l'énergie. Celle-ci repose sur l'utilisation de transformée de Fourier pour calculer la densité spectrale d'énergie  $E(\kappa)$  avec  $\kappa$  le nombre d'onde considéré dans le cadre d'une turbulence isotrope et homogène au sein d'un écoulement incompressible.  $E(\kappa)$  correspond à la densité d'énergie contenue dans les tourbillons de taille  $L = \frac{2*\pi}{\kappa}$ . Ainsi l'énergie cinétique turbulente est égale à :

$$e = \int_0^{\infty} E(\kappa) d\kappa \quad (2.4)$$

La représentation schématique du spectre d'énergie dans la couche limite (Figure 2.1) fait apparaître trois zones principales. La zone "A" correspond au domaine de petits nombres d'onde correspondant aux grands tourbillons. Les larges tourbillons les plus énergétiques sont ceux responsables du transport au sein de la couche limite. C'est dans cette région que l'énergie cinétique turbulente est contenue majoritairement et produite par flottabilité ou cisaillement de vent. Le pic spectral d'énergie est généralement associé au nombre d'onde égal à l'inverse de la hauteur de couche limite (Stull, 1988). La zone "B" est celle du sous-domaine inertiel où l'énergie est simplement transmise aux petites échelles, sans production ni dissipation. Cette zone a été initialement imaginée par Kolmogorov (1941) pour séparer les régions contenant l'énergie et celles la dissipant. L'auteur a établi que l'énergie contenue dans ce sous-domaine est proportionnelle à  $\kappa^{-5/3}$  en considérant la turbulence isotrope. La zone "C" correspond au domaine de la dissipation où l'énergie cinétique est convertie en chaleur. C'est une région où la viscosité devient prépondérante dont la longueur caractéristique  $\eta$  est l'échelle de Kolmogorov et correspond à la plus petite échelle des mouvements turbulents. Elle est égale à  $\eta = (\frac{\nu^3}{\epsilon})^{1/4}$  avec  $\nu$  la viscosité cinématique de l'air et  $\epsilon$  le taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente.

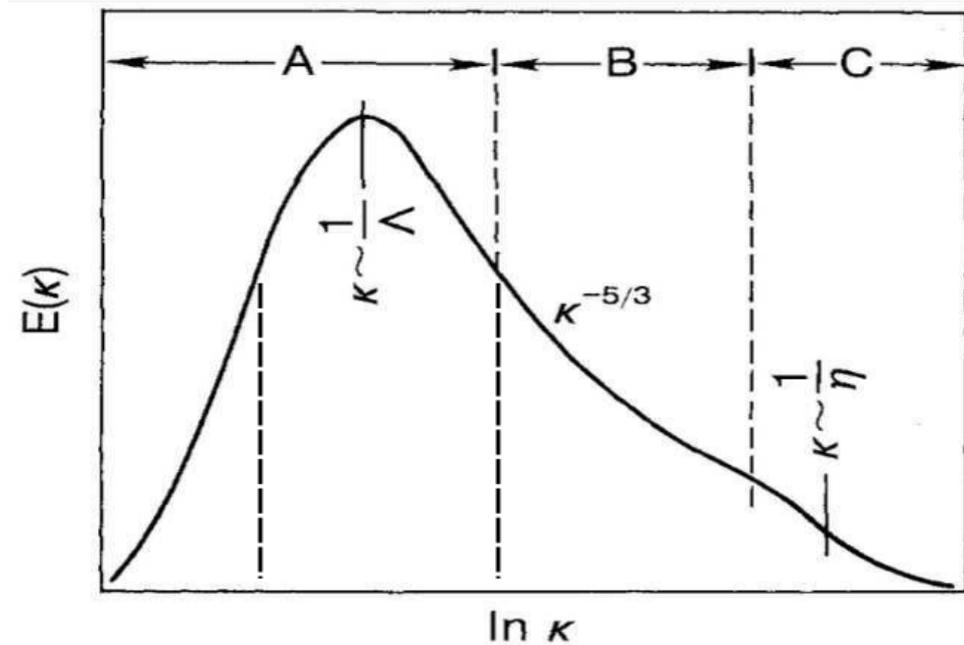


FIGURE 2.1 – Schéma du spectre d'énergie dans la couche limite atmosphérique tiré de [Kaimal and Finnigan \(1994\)](#)

## 2.3 Évolution et structure de la couche limite convective

En condition de couche limite convective, le rayonnement solaire incident chauffe la surface, augmentant la flottabilité de l'air près du sol. La production thermique est source d'une turbulence grande échelle, qui définit la couche limite convective. En se développant, la couche limite mélangée érode l'inversion nocturne ainsi que la couche de mélange résiduelle et son sommet grandit rapidement (Figure 2.2). Elle peut atteindre quelques centaines de mètres le matin et quelques kilomètres au cours de la journée. Puis, peu avant le coucher du soleil, la croissance du sommet de la couche limite se ralentit et il y a inversion du flux de chaleur en surface et refroidissement des basses couches.

Lorsque la couche limite convective est bien développée, sa structure verticale peut se diviser en plusieurs régions observables sur des profils moyens de température potentielle virtuelle (Figure 2.3). La couche limite de surface est au contact du sol et est fortement instable. Au-dessus, la couche limite mélangée est une zone caractérisée par une forte

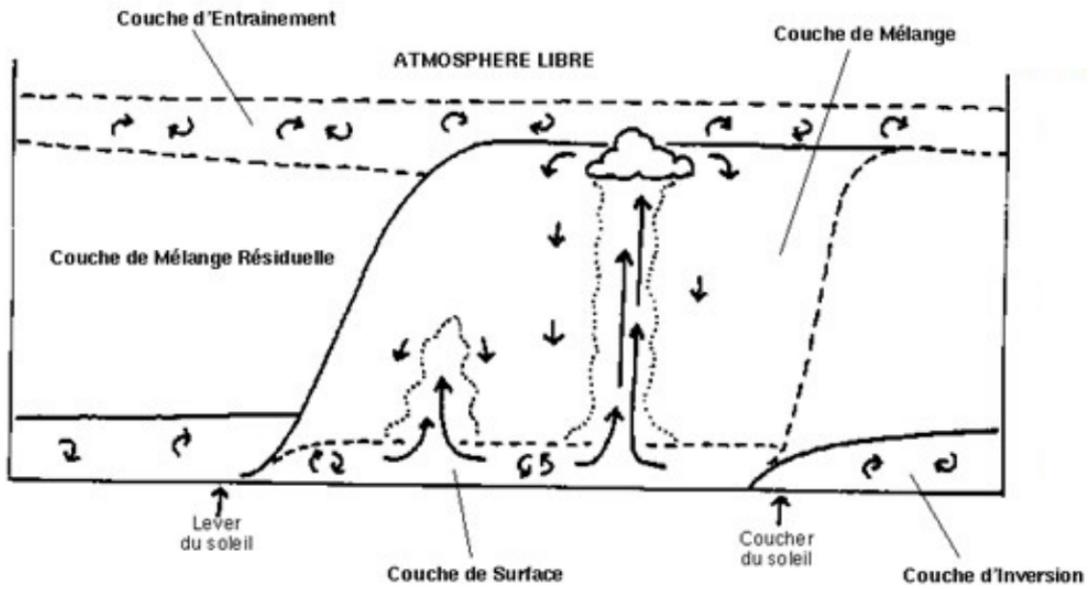


FIGURE 2.2 – Évolution diurne schématique de la couche limite convective

turbulence. Au delà, la zone d'entraînement délimite la couche mélangée et l'atmosphère libre stable.

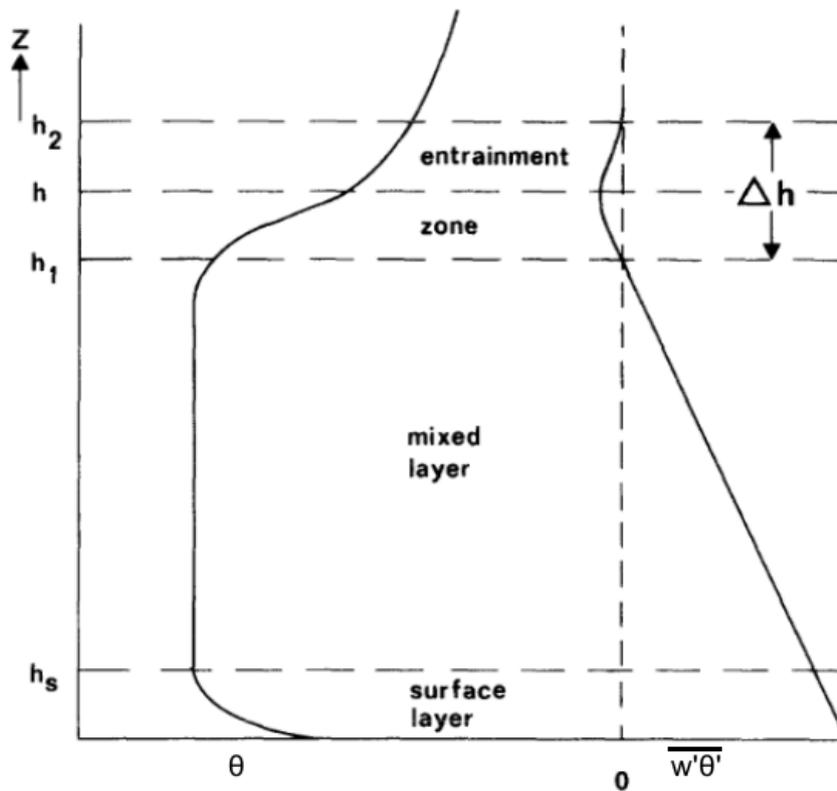


FIGURE 2.3 – Profils moyens de  $\theta$  et du flux de flottabilité  $\overline{w'\theta'}$  dans la couche limite convective, d'après [Driedonks and Tennekes \(1984\)](#).

On peut définir une hauteur de couche limite  $h$  comme étant la zone de variation rapide de température potentielle virtuelle, c'est l'inversion située au-dessus de la zone d'entraînement. Au niveau des moyennes latitudes, celle-ci peut atteindre jusqu'à 1500m mais elle dépend fortement du flux de chaleur provenant du sol. Sur les zones désertiques, la hauteur de couche limite peut varier jusqu'à quelques kilomètres.

De même que la température potentielle virtuelle, l'humidité est généralement pratiquement uniforme avec l'altitude car elle est bien mélangée par la turbulence. Les plus gros gradients se rencontrent dans la couche de surface instable et au sein de la zone d'entraînement où l'air sec de la troposphère libre cause de fortes discontinuités. Le profil de vent est similaire à celui de l'humidité avec des forts gradients en intensité et en direction près de la surface causés par la friction du sol, mais également dans la zone d'entraînement où la direction du vent évolue rapidement avec l'altitude pour retrouver celle du vent géostrophique en atmosphère libre. En raison du mélange turbulent, le cisaillement du vent est faible dans la couche mélangée, ce qui révèle une production thermique de la turbulence.

La couche limite convective est caractérisée par une turbulence "non locale", composée de structures cohérentes convectives appelées thermiques (Park et al., 2016). Les structures turbulentes se forment pour transporter vers le haut de la couche limite convective l'excédent d'énergie fournie par le réchauffement du sol. Mais la nature de ces structures et leurs impacts sur leur environnement varient suivant la verticale. Au sein de la couche limite de surface instable se développent des zones d'ascendances, ou "plumes", pouvant être représentées par des colonnes d'air dont le diamètre va de 30m à une centaine de mètres se déplaçant près de la surface avec le vent moyen. L'air transporté par les "plumes" a une température supérieure ( $\theta' \sim 1$  à 2 K) et une vitesse verticale plus grande que l'environnement ( $w' \sim 1 \text{ m.s}^{-1}$ ).

Une fois dans la couche mélangée, les "plumes" s'assemblent et forment des thermiques correspondant à des colonnes d'air dont l'extension horizontale peut varier de la centaine de mètres jusqu'à 1 ou 2km l'après-midi. En s'élevant dans la couche mélangée, les thermiques parviennent à la zone d'inversion thermique qu'elles peuvent dépasser. Le temps mis par les thermiques pour atteindre le sommet de la couche limite s'appelle le temps de retournement des thermiques, appelé par la suite temps caractéristique de la turbulence  $\tau_{turb}$  et vaut  $\tau = \frac{w^*}{h}$ , avec  $w^*$  la vitesse verticale convective correspondant à la vitesse moyenne au sein des thermiques. Les variations typiques de  $\tau_{turb}$  sont comprises entre 10 et 20 min. Les fluctuations au sein des thermiques par rapport à leur environnement sont plus importantes que pour les plumes puisque l'air est plus chaud ( $\theta' \sim 2$  à 3 K) et

transporté vers le haut avec une vitesse plus importante ( $w' \sim 1$  à  $5 \text{ m.s}^{-1}$ ). Pour chaque niveau dans la couche limite convective, la distribution des vitesses verticales n'est pas symétrique puisqu'il existe peu de vitesses verticales fortement positives, représentant le cœur des thermiques, pour beaucoup de vitesses faiblement négatives, correspondant aux subsidences compensant les ascendances. Cette asymétrie dans la distribution des vitesses verticales est notable au milieu de la couche limite mais moins marquée en surface. La situation est similaire pour la température potentielle à une exception près. Au dessus de la couche limite stable de surface, les thermiques transportent de l'air naturellement plus chaud. Au niveau de la zone d'entraînement, les thermiques peuvent être plus froids que l'environnement, ce qui équivaut à des anomalies négatives de température potentielle au sein des thermiques. Le même raisonnement s'applique également au contenu en humidité dont l'origine se trouve en surface. Lors de l'ascension, l'intérieur des thermiques est très peu affecté par le mélange avec l'air environnant à l'inverse des côtés des thermiques où l'entraînement latéral est important.

L'inversion au sommet de la couche limite, plus stable, freine l'ascension des thermiques. En raison de leur énergie cinétique verticale, des thermiques parviennent à dépasser la zone d'inversion. Pour compenser le flux de masse induit par les thermiques, de l'air avec une température potentielle plus élevée provenant de l'atmosphère libre se déplace en couche limite. Ainsi, dans la zone d'entraînement, les thermiques sont identifiés comme des anomalies froides ( $\theta' > 0$ ) avec une anomalie de vitesse verticale positive ( $w' > 0$ ). Le flux turbulent de chaleur est donc dirigé vers le bas (Figure 2.3), la couche limite convective est ainsi chauffée par le haut bien que ce terme de chauffage soit plus faible que le chauffage au sol.

## 2.4 Couche limite nuageuse

La formation de nuages au sein d'une couche limite perturbe ses caractéristiques en raison des propriétés radiatives des nuages ainsi que de la libération de chaleur latente produit par la condensation.

La présence de nuages a plusieurs impacts sur le rayonnement, parfois antagonistes. Un refroidissement radiatif a lieu au sommet des nuages, cette propriété est à l'origine de la turbulence dans les stratocumulus. De par leur albédo élevé, les nuages réfléchissent le rayonnement solaire incident, ce qui entraîne une diminution de l'apport d'énergie à la surface. A l'inverse, les nuages captent une partie de l'émission infra-rouge de la surface, augmentant l'effet de serre et l'apport d'énergie en surface. Pour des nuages bas comme

c'est le cas en couche limite, les nuages tendent à refroidir l'atmosphère.

Lorsqu'une particule d'air est transportée et si la saturation est atteinte, alors il y a formation d'eau liquide et libération de chaleur latente. Dans ce cas de figure, la particule d'air se réchauffe, ce qui favorise son ascension, tandis que son humidité diminue à cause de la condensation. Une fois que la vapeur d'eau est insuffisante pour maintenir la condensation, l'eau nuageuse s'évapore, ce qui refroidit la particule d'air et freine son mouvement vers le haut et tend à faire descendre la particule. De manière schématique, le bas du nuage correspond à la libération de chaleur latente tandis que l'évaporation de l'eau nuageuse a lieu au sommet du nuage.

Dans la couche limite, deux types de nuages sont principalement rencontrés, les stratocumulus et les cumulus. Ces derniers peuvent être séparés en trois catégories. Les cumulus forcés se rencontrent au sommet des thermiques qui dépassent le sommet de la couche limite. Cependant, leur sommet étant plus bas que le niveau de convection libre, leur flottabilité n'est jamais assez importante. Les nuages actifs sont également créés par des thermiques mais parviennent à dépasser le niveau de convection libre. Leur temps de vie est généralement plus longs que celui des thermiques. Enfin, les cumulus passifs sont des nuages anciennement actifs en phase de dissipation.

## 2.5 La turbulence dans le modèle Meso-NH

### 2.5.1 Approche statistique

La turbulence est caractérisée par des variations rapides dans le temps, en plus d'être irrégulière et imprévisible. Pour l'étudier, l'approche statistique est donc indispensable et repose sur la décomposition de Reynolds. Elle correspond à la séparation d'un écoulement turbulent suivant une valeur moyenne et une fluctuation par rapport à cette valeur moyenne. Pour une variable  $\Phi$  d'un écoulement turbulent, la décomposition s'écrit sous la forme :

$$\Phi = \bar{\Phi} + \Phi' \tag{2.5}$$

Dans l'équation 2.5, le terme  $\bar{\Phi}$  représente la moyenne spatiale ou temporelle de  $\Phi$  et  $\Phi'$  la fluctuation par rapport à cette moyenne, considérée comme une variable aléatoire. L'étude d'un écoulement turbulent se fait grâce aux moyennes, variances et covariances entre des paramètres décrivant l'écoulement. Plus particulièrement, la moyenne de produit des perturbations, ou covariance, entre deux variables  $\Psi$  et  $\Phi$  notée  $\overline{\Psi'\Phi'}$  quantifie la

corrélation entre les deux. C'est une grandeur importante qui permet de définir le flux turbulent. En appliquant la décomposition de Reynolds pour la composante  $u_i$  du champ de vent  $u_i = \overline{u_i} + u'_i$ , on obtient la fluctuation  $u'_i$  des vitesses causée par la turbulence qui sert à définir les flux turbulents de transport. Les flux  $\overline{u'_i u'_j}$ ,  $\overline{u'_i \theta'}$ ,  $\overline{u'_i q'}$  ou  $\overline{u'_i C'}$  représentent le transport des variables  $u'_j$ ,  $\theta$ ,  $q$  ou  $C$  (concentration) par les fluctuations de vitesse liées à la turbulence. Ces termes doivent être paramétrés à l'échelle sous-maille en les exprimant en fonction de paramètres moyens.

Les variances des composantes de la vitesse du vent ( $u, v, w$ ) interviennent dans la définition de l'énergie cinétique turbulente qui quantifie l'intensité de la turbulence et est calculée par :

$$e = \frac{1}{2}(\overline{u'^2} + \overline{v'^2} + \overline{w'^2}) \quad (2.6)$$

## 2.5.2 Paramétrisation de la turbulence

La conséquence inhérente à la décomposition de Reynolds est l'apparition de termes de deuxième ordre, les termes de covariance : le nombre d'inconnus dans le système d'équation augmente. Il faut "fermer" le système et c'est précisément le rôle du schéma de turbulence.

### Fermeture du système

Par analogie avec la diffusion moléculaire, on exprime le flux turbulent par une relation de proportionnalité au gradient de quantité moyenne pour chercher une fermeture au système :

$$\overline{u'_i \Phi'} = -K \cdot \frac{\partial \overline{\Phi}}{\partial x_i} \quad (2.7)$$

Où  $K$  est le coefficient d'échange turbulent qui varie selon le paramètre considéré (vent, température, humidité, traceur). La fermeture du système d'équations régissant l'évolution de la CLA se résume maintenant à trouver une expression valide du coefficient  $K$ . Une formulation générale de  $K$  valable même en l'absence de cisaillement de vent est  $K = u^* l^*$ , où  $u^*$  est une échelle de vitesse de la turbulence et  $l^*$  la taille caractéristique des tourbillons. La grandeur  $u^*$  est prise égale à  $u^* = \sqrt[3]{e}$  avec  $e$  l'énergie cinétique turbulente :

$$K = l \cdot \sqrt[3]{e} \quad (2.8)$$

La longueur de mélange est une inconnue de la nouvelle formulation du problème. Dans des simulations LES, elle représente la taille des plus grands tourbillons qui ne sont plus

résolus de manière explicite par le modèle. La plus utilisée est celle de [Deardorff \(1980\)](#) :

$$l = \min(\sqrt[3]{\Delta x \Delta y \Delta z}, 0.76 \cdot \sqrt[2]{\frac{e}{N^2}}) \quad (2.9)$$

Dans cette équation, le volume de la maille est représentée par  $\Delta x \Delta y \Delta z$  et  $N = \sqrt{\frac{g}{\theta} \frac{d\theta}{dz}}$  représente la fréquence de Brunt-Väisälä.

## Énergie cinétique turbulente pronostique dans la couche limite convective

A partir des relations explicitant les évolutions de  $\frac{\partial \overline{u_i'^2}}{\partial t}$  et de l'équation 2.6, on peut expliciter l'évolution de l'énergie cinétique turbulente ([Kaimal and Finnigan, 1994](#)) :

$$\frac{\partial \bar{e}}{\partial t} = \underbrace{\left( -\frac{\partial}{\partial x_i} \overline{u_i' e'} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x_i} \overline{u_i' p'} + \nu \frac{\partial}{\partial x_i} \bar{e} \right)}_{\text{Transport}} - \underbrace{\left( \overline{u_i' u_j'} \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_i} \right)}_{\text{Production dynamique}} + \underbrace{\overline{\beta w' \theta'_v}}_{\text{Production thermique}} - \underbrace{\epsilon}_{\text{Dissipation}} \quad (2.10)$$

Avec  $\rho$  la masse volumique de l'air et  $p$  la pression atmosphérique. Les termes dans les premières parenthèses dans la partie droite de l'équation 2.10 représentent des termes de transport par la turbulence, les fluctuations de pression et par la diffusion. Le second terme correspond à la production dynamique par cisaillement. Il est toujours positif et est une source de turbulence. L'avant-dernier terme représente le terme de production thermique, son signe dépendant du signe de  $\overline{w' \theta'_v}$ . En cas instable, le signe est positif et la flottabilité crée de la turbulence tandis qu'en cas stable, ce terme est négatif et la stabilité détruit la turbulence. Le dernier terme est toujours négatif et correspond à la dissipation visqueuse qui représente le taux de conversion d'énergie cinétique turbulente en chaleur. Une fermeture qui représente les caractéristiques de la turbulence par l'énergie cinétique turbulente moyenne et par la longueur de mélange turbulente est dite d'ordre 1.5. Elle est moins coûteuse en temps de calcul et plus simple à mettre en œuvre qu'une approche d'ordre 2 qui implique notamment une diffusion à contre-gradient et une dissipation proportionnelle à la turbulence.

Au sein d'une couche limite convective, la production de turbulence est dominée par la production thermique, on parle de régime de convection libre. La production de turbulence par les effets dynamiques sont négligeables. En supposant l'état quasi-stationnaire pour l'énergie cinétique turbulente, l'équation d'évolution devient :

$$\frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial t} \approx 0 \approx \beta \overline{w'\theta'_v} - \frac{\partial}{\partial x_i} \overline{u'_i e'} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x_i} \overline{u'_i p'} - \epsilon \quad (2.11)$$

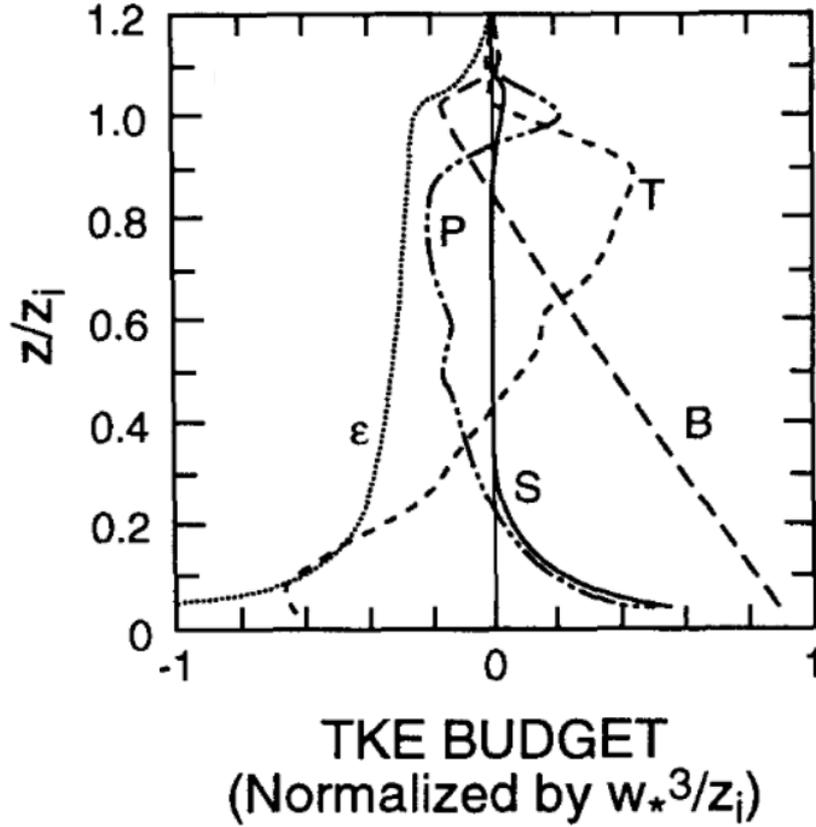


FIGURE 2.4 – Budget d'énergie cinétique turbulente dans une couche limite convective, normalisé par  $w_*/h$ , d'après [Moeng and Sullivan \(1994\)](#).  $\epsilon$  est la dissipation, P le transport par fluctuations de pression, S la production par le cisaillement, T le transport turbulent et B la production thermique.

Pour faciliter l'analyse du budget, une normalisation des termes est effectuée par le facteur  $w_*/h$  et la hauteur par la hauteur de couche limite  $h$ . Les termes résultants sont représentés sur la figure 2.4 extraite de [Moeng and Sullivan \(1994\)](#). Le puits principal d'énergie cinétique turbulente est la dissipation sur toute la hauteur de couche limite. Comme  $\epsilon$  est inversement proportionnelle à la taille des tourbillons et que ceux-ci sont limités près de la surface par la distance au sol, la dissipation est maximum au niveau du sol. La production dynamique par cisaillement est proche de zéro, sauf près de la surface. La production d'énergie cinétique est principalement dominée par le terme de production thermique, positif sur toute la couche limite exceptée dans la zone d'entraînement où des subsidences entraînent de l'air plus chaud en couche limite. Le transport turbulent par les thermiques est plus important que celui par les fluctuations de pression, et transporte de l'énergie cinétique de la première moitié à la deuxième moitié de la CLA.

Le schéma de turbulence dans le modèle Meso-NH est décrit dans [Cuxart et al. \(2000\)](#) et reprend les principes évoqués ci-dessus. Ce schéma introduit la variable pronostique d'énergie cinétique turbulente avec une fermeture d'ordre 1.5. Les flux turbulents sont exprimés en fonction d'une longueur de mélange, de constantes de fermeture variables en fonction du paramètre considéré (température ou humidité) et des nombres turbulents de Prandtl et Schmidt. Le nombre de Schmidt turbulent est défini par le rapport entre le transport turbulent de quantité de mouvement et le transport turbulent de masse. Le nombre de Prandtl turbulent correspond au ratio entre la diffusivité de quantité de mouvement et celle de chaleur.

L'approche statistique utilisée pour étudier les variations de la turbulence entraîne l'apparition de termes de covariances entre les concentrations des espèces chimiques transportées par la turbulence. Ces termes sont analogues au degré de mélange entre composés chimique au sein de la couche limite convective. Ils serviront de base pour les calculs de diagnostics afin d'estimer l'impact des thermiques sur la réactivité chimique de l'atmosphère, qui font l'objet du chapitre suivant.



## CHAPITRE 3

---

# Réactivité chimique et couche limite convective

---

### Plan du chapitre

---

<b>3.1</b>	<b>La chimie de HO<sub>x</sub> en couche limite</b>	<b>22</b>
3.1.1	Description du bilan de HO <sub>x</sub>	22
3.1.2	Mécanismes potentiels de recyclage de OH	26
3.1.3	Formulation et mesure de la réactivité de OH	28
<b>3.2</b>	<b>Impact du mélange turbulent sur la chimie</b>	<b>30</b>
3.2.1	Mélange turbulent et réactions chimiques	30
3.2.2	Influence de la turbulence sur la réactivité chimique	37

---

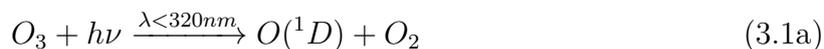
## 3.1 La chimie de HO<sub>x</sub> en couche limite

L'aspect central du rôle du radical hydroxyle OH dans la chimie troposphérique a pour la première fois été étudié par Levy (1971) qui a proposé qu'il pourrait être produit par des réactions photochimiques en raison du cycle diurne de sa concentration, corrélé à l'ensoleillement solaire. Depuis lors, les radicaux hydroxyles HO<sub>x</sub>, correspondant à la somme de OH et du radical hydroperoxyde HO<sub>2</sub>, ont été particulièrement étudiés. Il a été déterminé en particulier que le radical OH constitue le principal agent oxydant au sein de la troposphère pour la majorité des gaz. Il contrôle ainsi leur temps de vie et évite leur accumulation. Il est également impliqué dans la formation de polluants secondaires comme l'ozone via un cycle où des radicaux sont consommés et régénérés (Figure 3.1). Les concentrations de HO<sub>x</sub> sont plus importantes en milieu pollué où des valeurs jusqu'à 0.8 et 80 pptv ont été mesurées pour OH et HO<sub>2</sub> respectivement à Nashville par Kovacs et al. (2003); Thornton (2002), et plus faibles en milieu biogénique avec des concentrations maximales de 0.25 et 55 pptv observées au Surinam par Lelieveld et al. (2008); Butler et al. (2008a); Kubistin et al. (2010). La variabilité des HO<sub>x</sub> est contrôlée par leur production d'une part et les concentrations de NO<sub>x</sub> d'autre part (Logan et al., 1981).

### 3.1.1 Description du bilan de HO<sub>x</sub>

#### Production de HO<sub>x</sub>

La production de OH dans la troposphère implique ainsi plusieurs espèces dans un cycle où les radicaux sont à la fois produits et détruits (Figure 3.1). Le plus important terme de production de OH correspond à la photolyse de l'ozone avec un rayonnement dont la longueur d'onde est inférieure à 320 nm. C'est une source primaire de HO<sub>x</sub> car elle ne nécessite pas l'intervention de molécule de OH ou HO<sub>2</sub>.



La réaction 3.1a produit un atome d'oxygène excité  $O(^1D)$  et une molécule de dioxygène. Par collision avec les molécules de diazote et de dioxygène (représentées par M),

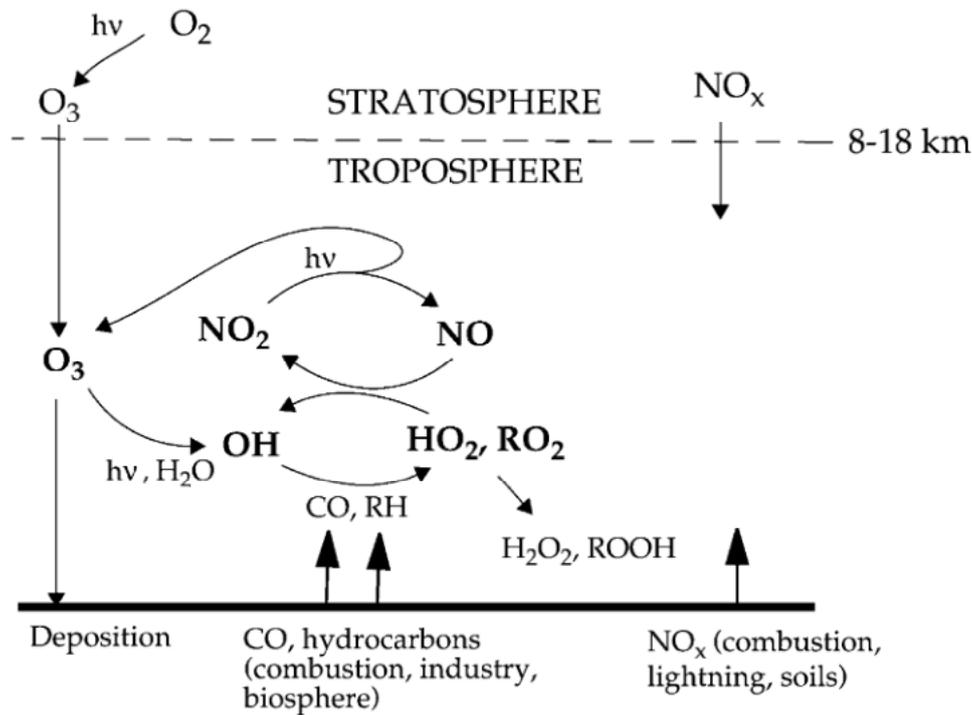
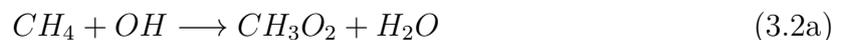


FIGURE 3.1 – Représentation schématique du mécanisme  $O_3$  -  $NO_x$  -  $HO_x$  en troposphère. Extrait de [Jacob \(2000\)](#).

$O(^1D)$  est rapidement ramené à un état d'équilibre  $O(^3P)$  (réaction 3.1b), qui réagit à son tour avec le dioxygène de l'atmosphère pour former de l'ozone (réaction 3.1c). Seule une fraction d'environ 10% de  $O(^1D)$  réagit avec la vapeur d'eau pour former le radical OH (réaction 3.1d). La formation du radical OH qui provient de cette fraction va déterminer la capacité oxydante de la troposphère. C'est de loin la source la plus importante de  $HO_x$  à l'échelle globale.

Une source secondaire de OH est l'oxydation du méthane ([Logan et al., 1981](#); [Wennberg, 1998](#)) :



Le formaldéhyde ainsi obtenu peut ensuite être photolysé :



Bien qu'une molécule de OH soit consommée dans la réaction initiale 3.2a, plus de HO<sub>x</sub> sont produits. La réaction est dite autocatalytique puisqu'elle nécessite la présence d'une molécule de HO<sub>x</sub> pour être initiée. Cette source représente un facteur d'amplification des sources primaires. Finalement, les radicaux HO<sub>2</sub> réagissent avec NO, lorsqu'il est en quantité suffisante, pour produire des radicaux OH :



La quantité de HO<sub>x</sub> produits dépend donc des concentrations de NO<sub>x</sub>. L'acide nitreux HONO est un autre terme de production de OH. C'est un composé dont la photolyse est le principal puits et s'accumule la nuit. Sa photolyse produit OH, surtout en milieu pollué où de grandes concentrations de HONO sont présentes :



Pour des hydrocarbures plus complexes, les réactions peuvent être différentes. Le radical OH peut être recyclé via les réactions impliquant R, un radical hydrocarboné initié par l'oxydation des hydrocarbures RH :



A l'issue de la réaction 3.6d, des composés R'CO, correspondant à des COV oxygénés (OVOC) tels les cétones ou les aldéhydes, peuvent être photolysés pour former soit des radicaux hydroperoxyde HO<sub>2</sub> ou peroxyde RO<sub>2</sub> (figure 3.1). Le radical HO<sub>2</sub> pouvant ensuite réagir suivant l'équation 3.4 pour produire un radical hydroxyle OH. Dans un environnement biogénique où les concentrations de NO<sub>x</sub> sont faibles, le radical hydroperoxyde tendra à réagir avec l'ozone suivant la réaction :

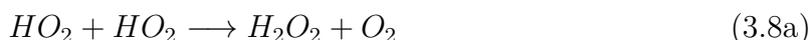


Le résultat de l'oxydation d'un composé hydrocarboné peut donc être soit un puits, soit une source nette de HO<sub>x</sub>, en fonction notamment des concentrations de NO<sub>x</sub> présentes.

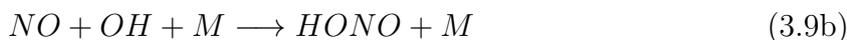
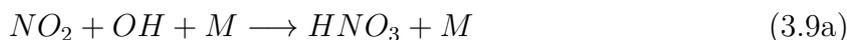
## Voies de destruction de HO<sub>x</sub>

Les puits de radicaux HO<sub>x</sub> sont relativement bien connus en phase gazeuse, à l'exception des puits en phase hétérogène à la surface des aérosols. En moyenne sur l'ensemble de la troposphère, le radical OH réagit pour près de 50% avec le monoxyde de carbone et le méthane (Lelieveld et al., 2016). Le reste correspond à des réactions impliquant des composés moins abondants comme le dioxyde d'azote NO<sub>2</sub> ou des hydrocarbures non-méthaniques (NMHCs). Cependant, la quasi totalité de ces réactions font partie intégrante du cycle radicalaire présenté dans la partie précédente. Il est donc important de dissocier les réactions de perte nette pour les radicaux et les composés réagissant avec OH et constituant une perte immédiate pour le radical hydroxyle. D'autant plus que de grandes disparités existent entre les environnements urbains ou naturels.

Dans un milieu influencé par des émissions biogéniques et relativement pauvre en NO<sub>x</sub>, les principales pertes pour le cycle des radicaux peroxydes RO<sub>x</sub> sont représentées par des réactions entre radicaux pour former du peroxydes d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou des hydroperoxydes organiques ROOH :



En milieu urbain, les NO<sub>x</sub> constituent les principaux puits de radicaux via la formation de HNO<sub>3</sub> et de HONO, espèces solubles dans l'eau pouvant ensuite être éliminées par lessivage :



Toutefois, les espèces H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HONO et HNO<sub>3</sub> peuvent être photolysées ou bien réagir avec OH pour alimenter le cycle des radicaux. Ces espèces représentent des termes puits seulement si elles réagissent avec plus de radicaux qu'elles n'en produisent en retour.

Les réactions de destruction du radical OH à un instant donné sont aussi dépendantes du milieu considéré. En milieu naturel et en couche limite, l'isoprène constitue le principal puits de OH. Il est le COV d'origine biogénique le plus émis dans l'atmosphère (Guenther et al., 1995) et est très réactif vis-à-vis du radical hydroxyle. Les produits d'oxydation de l'isoprène sont également des puits importants pour OH, tout comme les monoterpènes

et les sesquiterpènes qui font partie des COV biogéniques. [Yang et al. \(2016\)](#) ont mené une revue de différentes campagnes de mesures de la réactivité du radical OH, en zones urbaines et forestières. En milieu naturel, il a été observé que le monoxyde de carbone CO, les NO<sub>x</sub> ainsi que les composés carbonylés pouvaient être des voies de destruction plus ou moins importante de OH, sans toutefois égaler la prédominance des COV d'origine biogénique dans le bilan chimique du radical hydroxyle. Dans un milieu influencé par les émissions anthropiques, la prépondérance des principaux puits varie en fonction des sources d'émissions. En couche limite, les composés inorganiques comme le CO ou les NO<sub>x</sub> représentent à eux seuls près de la moitié de la destruction de OH ([Yang et al., 2016](#)).

En plus de participer aux réactions en phase gazeuse, le radical HO<sub>2</sub> est également adsorbé par les aérosols ([Jacob, 2000](#)). Ce processus réduit les concentrations de HO<sub>2</sub> mais également de OH et d'ozone. Cela a par exemple été démontré dans la troposphère arctique grâce à l'étude de [Mao et al. \(2010a\)](#) qui a permis de quantifier le rôle de la chimie en phase hétérogène sur les concentrations de HO<sub>2</sub>. Selon les auteurs, l'adsorption de HO<sub>2</sub> par l'aérosol peut diminuer de près d'un tiers les concentrations des HO<sub>x</sub> en raison des basses températures augmentant l'efficacité de l'adsorption. Cependant, de grandes incertitudes demeurent sur les puits de HO<sub>2</sub> en phase hétérogène ([Macintyre and Evans, 2011](#)). Ce processus n'est pas pris en compte dans cette étude.

### 3.1.2 Mécanismes potentiels de recyclage de OH

Depuis la première campagne de mesures dans un environnement forestier dans le Colorado en 1991 ([Eisele et al., 1994](#)), des écarts entre la concentration de OH modélisée et mesurée ont été constatés avec une surestimation du modèle d'un facteur 4. Depuis lors, de nombreuses mesures de radicaux HO<sub>x</sub> ont été réalisées lors de campagnes dans une forêt du Colorado ([McKeen et al., 1997](#); [Cantrell et al., 1997](#)), du nord-ouest de la Grèce ([Carslaw et al., 2001](#)), dans le nord du Michigan ([Tan et al., 2001](#); [Faloona et al., 2001](#)), dans le nord de l'Amérique ([Ren et al., 2008](#)), du Surinam ([Lelieveld et al., 2008](#); [Butler et al., 2008a](#); [Kubistin et al., 2010](#)), d'un environnement rural du sud de la Chine ([Lu et al., 2012](#); [Hofzumahaus et al., 2009](#)), de Californie ([Wolfe et al., 2011](#)) et de Bornéo ([Pugh et al., 2010](#); [Stone et al., 2011c](#)) notamment. Toutes ces études ont trouvé de profonds désaccords entre les observations et les simulations de concentration de OH et moins fréquemment de HO<sub>2</sub>, qu'il s'agisse de modèles de boîtes ou de modèles 3D. Une surestimation de OH et HO<sub>2</sub> a été simulée par [Eisele et al. \(1994\)](#) ou encore par [McKeen et al. \(1997\)](#) respectivement de l'ordre de 50% et 300%, tandis que le radical OH a une concentration systématiquement sous-estimée par les modèles dans le reste des

études citées. Les observations de concentrations de OH peuvent être entre 3 et 12 fois supérieures aux valeurs simulées. L'étude de [Elshorbany et al. \(2012\)](#) a confirmé que les plus fortes disparités sont relevées dans les milieux riches en COV et très pauvres en  $\text{NO}_x$ . C'est par exemple le cas au Surinam où le plus gros écart entre observations et simulations a été relevé ([Lelieveld et al., 2008](#); [Butler et al., 2008a](#); [Kubistin et al., 2010](#)). Une valeur simulée de concentration inférieure dans les modèles aux observations suggère soit une sous-estimation des termes sources soit une surestimation des puits.

Pour pallier à ces désaccords, de nombreux mécanismes réactionnels ont été proposés dans lesquels le radical hydroxyle OH est recyclé soit lors de réaction de  $\text{HO}_2$  avec des radicaux peroxy  $\text{RO}_2$ , soit au cours de l'oxydation de l'isoprène ou des produits résultants de son oxydation. A l'aide du Master Chemical Mechanism ([Jenkin et al., 2003](#); [Saunders et al., 2003](#)) contenant près de 5600 espèces et 13500 réactions, [Stone et al. \(2011c\)](#) et [Archibald et al. \(2010\)](#) ont testé un grand nombre de mécanismes proposés dans la littérature et ont comparé les résultats aux observations de la campagne OP3 de Bornéo. Parmi eux est présente la formation de OH lors de l'oxydation de l'isoprène, lors de la réaction entre  $\text{HO}_2$  et  $\text{RO}_2$  ([Butler et al., 2008b](#); [Lelieveld et al., 2008](#)), lors de la réaction entre l'hydroperoxyde ISOPOOH et OH ([Paulot et al., 2009](#)) et lors de décomposition moléculaire de produits d'oxydation de l'isoprène ([da Silva, 2010a,b, 2011](#); [Peeters et al., 2009](#); [Peeters and Müller, 2010](#)). Cependant, aucun de ces mécanismes n'a réussi à réconcilier les valeurs mesurées et modélisées de concentration de OH et  $\text{HO}_2$ .

Dans les environnements urbains, les concentrations mesurées de  $\text{HO}_x$  sont généralement bien reproduites par les modèles comme par exemple à New York en 2001 ([Ren, 2003a,b](#); [Cai et al., 2008](#)), à Mexico en 2003 ([Shirley et al., 2006](#); [Sheehy et al., 2010](#); [Volkamer et al., 2010](#)) ou à Tokyo en 2004 ([Kanaya et al., 2007](#)). Toutefois, les concentrations modélisées de OH et  $\text{HO}_2$  ont été surestimées de 50% à Los Angeles en 1993 ([George et al., 1999](#)), de 72 et 100% (resp. à 105 et 79%) à Birmingham en 1999 (resp. 2000) ([Harrison et al., 2006](#); [Heard, 2004](#); [Emmerson et al., 2005](#)), de 24 et 7% à Writtle au Royaume-Uni ([Lee et al., 2006, 2009](#)) et de 70% à Mexico en 2006 ([Dusanter et al., 2009](#)). A l'inverse, OH et  $\text{HO}_2$  ont été sous-estimées respectivement de 33% et 56% à Nashville en 1999 ([Martinez, 2003](#); [Kovacs et al., 2003](#); [Thornton, 2002](#)), de 2 et 500 % à New York en 2004 ([Cai et al., 2008](#); [Ren et al., 2006](#)) et à Houston en 2006 ([Chen et al., 2010](#); [Mao et al., 2010b](#)). Les plus grandes différences pour les concentrations de  $\text{HO}_2$  sont trouvées dans des environnements très concentrés en  $\text{NO}_x$ , ce qui pourrait suggérer une compréhension partielle de la chimie atmosphérique dans de tels milieux, bien que de possibles interférences entre les mesures de  $\text{HO}_2$  par FAGE (Fluorescence Induite par Laser après Expansion Gazeuse ou *Fluorescence Array by Gas Expansion* en anglais) et des

radicaux  $\text{RO}_2$  aient été évoquées (Fuchs et al., 2011). Les écarts trouvés entre simulations et observations en milieu urbain sont toutefois moindres que ceux en milieu rural.

Le radical  $\text{HO}_2$  est soluble dans l'eau, ses concentrations sont donc susceptibles d'être influencées par la présence de nuages. Whalley et al. (2015) ont mesuré une diminution des concentrations de  $\text{HO}_2$  de près de 90% en présence de nuages en Allemagne, cette valeur étant variable suivant la taille des gouttelettes et du pH de l'eau nuageuse. Les auteurs ont appliqué le taux de transfert mesuré de  $\text{HO}_2$  vers la phase aqueuse à un modèle global et ont déduit une baisse de concentrations d'ozone et de OH. Barth et al. (2003) ont également simulé des diminutions de concentrations de  $\text{HO}_2$  dues à l'activation de la chimie en phase aqueuse. Le radical OH est une espèce modérément soluble. Selon Jacob (2000), c'est une conséquence de la chimie de OH en phase gazeuse qui est plus rapide que le temps de transfert de masse vers la phase aqueuse, limitant ainsi la solubilité de OH. Pourtant, des observations ont déjà montré une diminution de concentrations de OH en présence de nuages (Mauldin et al., 1997). Cela pouvant être dû à la baisse de concentrations de précurseurs de OH, notamment  $\text{HO}_2$ , dans la phase gazeuse et à une destruction de OH dans l'eau liquide (Barth et al., 2016). Une des conséquences attendues de la prise en compte de la réactivité aqueuse est une diminution de OH en phase gaz menant à une capacité oxydante réduite de la couche limite.

### 3.1.3 Formulation et mesure de la réactivité de OH

Pour prendre en compte la totalité des puits du radical hydroxyle, un diagnostique appelé la réactivité totale  $R_{\text{OH}}$  ( $\text{s}^{-1}$ ) du radical OH a été introduit. Il correspond à l'inverse du temps de vie  $\tau_{\text{OH}}$  de OH et s'exprime par la relation suivante :

$$R_{\text{OH}} = \frac{1}{\tau_{\text{OH}}} = \sum_i k_{\text{OH}+\text{X}_i} \cdot [\text{X}_i] \quad (3.10)$$

Où  $k_{\text{OH}+\text{X}_i}$  représente les constantes de réaction entre OH et les réactifs  $\text{X}_i$  et  $[\text{X}_i]$  leur concentration. Cette grandeur peut être calculée à partir des concentrations mesurées ou simulées de chaque espèce réagissant avec OH et de la constante de réactions entre ces deux espèces. Cependant, la détermination et la quantification des puits du radical OH s'avèrent être complexes en raison du grand nombre de réactifs.

Depuis plusieurs années, la mesure directe de la réactivité du radical OH est rendue possible grâce au développement de deux techniques de mesures. La première repose sur l'utilisation de la technique FAGE pour la détection et la mesure de la réactivité des

radicaux hydroxyles. Au sein d'un tube-injecteur, des radicaux OH sont produits par la photolyse de vapeur d'eau à  $\lambda=185\text{nm}$  grâce à l'utilisation d'une lampe à mercure. La décroissance des radicaux hydroxyle est ensuite mesurée au cours du transport de l'échantillon au sein du tube, donnant accès à la valeur de réactivité de OH. Cette technique a été utilisée pour la première fois par [Kovacs and Brune \(2001\)](#) et est reprise notamment par [Mao et al. \(2009\)](#). Dans une deuxième variante de cette technique utilisée par [Calpini et al. \(1999\)](#) et [Hofzumahaus et al. \(2009\)](#) entre autres, les radicaux OH sont produits via la photolyse à  $\lambda=266\text{nm}$  de l'ozone contenu dans l'échantillon. Cette technique a néanmoins quelques inconvénients de coûts et de dimensions qui restreignent son déploiement sur les sites de mesures. De plus, elle comporte de possibles interférences lorsque les  $\text{NO}_x$  sont à des niveaux élevés. Le deuxième technique de mesure de réactivité de OH, introduite par [Sinha et al. \(2008\)](#), est nommée la méthode de comparaison de réactivité (CRM). Elle repose sur l'utilisation de la pyrrole, un composé absent de l'atmosphère dont la réactivité est bien connue. Après une période de calibration, la réactivité de OH est calculée grâce à la compétition des composés réactifs présents dans l'échantillon et réagissant avec OH mais aussi avec la pyrrole.

Les deux techniques de mesures de réactivité de OH ont été déployées dans plusieurs campagnes de mesure, en environnement urbain, rural mais aussi maritime, et accompagnées de mesures de concentrations de composés chimiques afin de déterminer la réactivité calculée. Les valeurs de réactivité totale mesurée varient entre 1 et  $200\text{ s}^{-1}$ , respectivement pour des atmosphères propres ([Di Carlo et al., 2004](#)) et particulièrement pollué de Mexico ([Shirley et al., 2006](#)). En règle générale, les valeurs au dessus d'une forêt des latitudes moyennes peuvent aller jusqu'à  $10\text{ s}^{-1}$ . Dans les zones tropicales et subtropicales cependant, les valeurs sont plus élevées puisque la réactivité de OH y atteint  $50\text{ s}^{-1}$  environ au maximum ([Yang et al., 2016](#)), avec une valeur extrême de  $120\text{ s}^{-1}$  relevée en Chine ([Lou et al., 2010](#)). En milieu urbain, les mesures de réactivité sont généralement plus élevées et s'échelonnent de  $10\text{ s}^{-1}$  pour des villes relativement peu polluées comme Houston ([Mao et al., 2010b](#)) à près de  $100\text{ s}^{-1}$  pour des mégacités comme New York ([Ren et al., 2006](#)) ou Tokyo ([Yoshino et al., 2006](#)), sans compter Mexico où a été relevée la valeur maximale de  $200\text{ s}^{-1}$  ([Shirley et al., 2006](#)).

Les mesures expérimentales de la réactivité totale  $R_{OH}$  (Équation 3.10) et des concentrations des réactifs  $X_i$  permettent d'estimer la contribution de chaque réaction chimique impliquant OH. Cependant, il a été déterminé, depuis les travaux de [Kovacs et al. \(2003\)](#) et dans beaucoup d'études ultérieures, que la valeur de la réactivité calculée était systématiquement inférieure à la valeur totale mesurée. Cette fraction manquante est appelée la réactivité manquante et varie en fonction de l'environnement considéré. Dans des en-

vironnements forestiers, la réactivité manquante est proche de 50% (Yang et al., 2016), avec des valeurs maximales à 75% pour la forêt amazonienne (Nölscher et al., 2016). L'explication généralement avancée est celle de la présence de composés organiques volatils biogéniques très réactifs, avec des temps de vie très courts. Holzinger et al. (2005) ont quantifié en Californie les émissions de ces composés manquants pour parvenir à expliquer la fraction manquante de réactivité de OH et celles-ci doivent être comprises entre 6 et 30 fois celles de monoterpènes émis par la végétation. Selon Sinha et al. (2008) qui ont étudié une forêt boréale en Finlande, ces COV biogéniques très réactifs doivent être émis en quantité telle que leurs concentrations est en-deçà des seuils des outils de mesure actuels. Kim et al. (2011) ont émis l'hypothèse que les produits d'oxydation de composés organiques volatils émis par plusieurs espèces d'arbres et non mesurés pouvaient expliquer la réactivité manquante du radical OH. Finalement, de grandes incertitudes demeurent dans la chimie de OH en milieu naturel et aucun consensus ne semble émerger pour expliquer cette fraction manquante. En revanche, la fraction manquante de la réactivité de OH dans les villes est moindre puisqu'elle varie autour de 30% (Yang et al., 2016). Dans de tels environnements, les masses d'air souvent vieilles sont chargées en  $\text{NO}_x$  et en COV d'origine anthropique. D'une part, les quantités de  $\text{NO}_x$  peuvent perturber les mesures de réactivité réalisées par l'instrument FAGE. D'autre part, la réactivité manquante dans les villes est souvent associée à des composés intermédiaires et issus de réactions d'oxydation, ces espèces n'étant souvent pas intensivement mesurées ni représentées de manière fidèle dans les mécanismes chimiques utilisées dans les simulations.

## 3.2 Impact du mélange turbulent sur la chimie

### 3.2.1 Mélange turbulent et réactions chimiques

On a vu dans le chapitre précédent que la couche limite atmosphérique a une structure turbulente caractérisée par des ascendances vigoureuses et étroites, appelées thermiques, entourées de subsidences larges et d'intensité faible (Figure 3.2).

Les ascendances transportent de l'air provenant de la surface et riche en composés chimiques émis à la surface. En exceptant une production chimique locale, les espèces chimiques peu ou pas réactives et dont le temps de vie  $\tau_{ch}$  est long sont transportées par les ascendances et tendent à avoir une concentration homogène au sein de la couche limite atmosphérique. A l'inverse, le transport de composés réactifs dont le temps de vie peut être court est moins efficace puisqu'ils sont consommés au cours du transport. Un

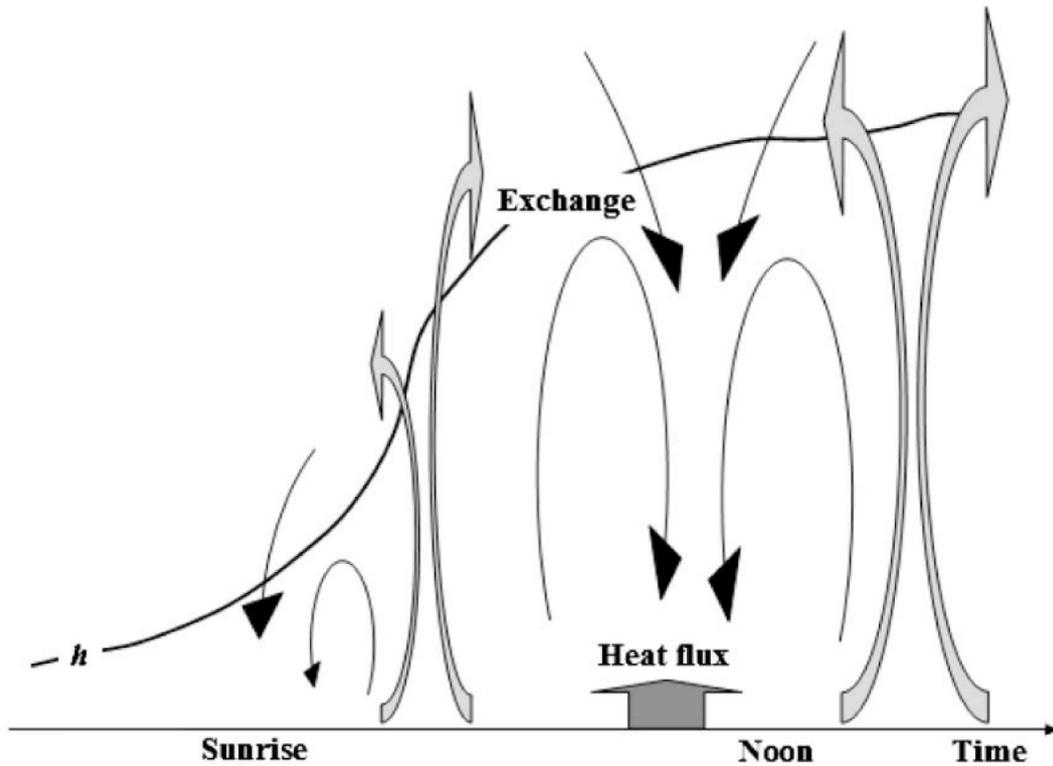


FIGURE 3.2 – Représentation schématique de la couche limite convective. Extrait de Vinuesa and Vilà-Guerau de Arellano (2005).

moyen de quantifier la compétition entre le transport par les structures turbulentes d'un composé chimique et son temps de vie est le nombre de Damköhler turbulent pour une espèce  $X_i$ . Ce nombre, sans dimension, est égal au rapport du temps caractéristique de la turbulence et du temps caractéristique de la chimie correspondant au temps de vie de l'espèce  $X$  considérée :

$$Da_t^X = \frac{\tau_{turb}}{\tau_{ch}} \quad (3.11)$$

Le temps caractéristique du transport turbulent, aussi appelé temps de retournement des thermiques dans les chapitres précédents, est le temps mis par une thermique pour atteindre le sommet de la couche limite et dépend de la hauteur de couche limite  $h$  et de la vitesse des thermiques approximée par la vitesse convective  $w^*$  :

$$\tau_{turb} = \frac{h}{w^*} \quad (3.12)$$

Le temps de vie chimique  $\tau_{ch}$  est fonction de la concentration des réactifs  $Y_i$  de  $X$  mais aussi des constantes de réactions entre ces composés.

$$\tau_{ch} = \frac{1}{\sum_i k_{X+Y_i} \cdot [Y_i]} \quad (3.13)$$

Le nombre de Damköhler permet de quantifier la rapidité d'une combinaison de réactions chimiques par rapport au mélange par la turbulence. [Schumann \(1989\)](#) a le premier appliqué ce diagnostic aux espèces chimiques de couche limite atmosphérique et a défini une valeur seuil de  $D_a < 0.1$  pour des réactions dites rapides et  $D_a > 0.1$  pour des réactions lentes. En cas de réactions chimiques plus rapides que le mélange turbulent, l'évolution de la concentration d'une espèce est principalement gouvernée par la chimie. En revanche, des espèces dont la chimie est lente par rapport au mélange turbulent sont efficacement mélangées. Des études plus récentes ([Molemaker and Vilà-Guerau de Arellano, 1998](#); [Vilà-Guerau de Arellano and Cuijpers, 2000](#); [Vilà-Guerau de Arellano et al., 2005](#)) fixent plutôt le seuil pour le nombre de Damköhler à 1 afin de mieux distinguer les différences de cinétique chimique au sein de la couche limite. C'est cette valeur seuil qui sera utilisée dans la suite de cette étude.

Le transport différencié des espèces chimiques par les thermiques peut induire des hétérogénéités dans la répartition de ces composés selon leur temps de vie. Un autre diagnostic a été introduit par [Schumann \(1989\)](#) pour quantifier la covariance de concentrations de deux espèces chimiques. La ségrégation mesure le degré de mélange de deux composés A et B :

$$I_s^{A,B} = \frac{\overline{a'b'}}{\overline{a}\overline{b}} \quad (3.14)$$

Les lettres en minuscules représentent les concentrations des deux composés, la barre sur les concentrations les moyennes spatiales ou temporelles et le signe prime l'écart par rapport à cette moyenne. Ce diagnostic a trois domaines de valeurs possibles délimités par les valeurs seuils de -1 et 0. Si la valeur de la ségrégation est comprise entre 0 et -1, les composés sont séparés horizontalement au sein de la couche limite. La valeur -1 étant la limite inférieure de la ségrégation et représente des composés parfaitement séparés et donc qui ne réagiront pas chimiquement. Une ségrégation égale à 0 résulte d'un mélange parfait entre les deux espèces et une ségrégation positive indique qu'elles sont transportées ensemble ou créées au même endroit de la couche limite.

Cependant, le non-mélange des espèces chimiques a un impact sur le taux de réaction moyen entre ces composés au sein de la couche limite [Vilà-Guerau de Arellano and Cuijpers \(2000\)](#). Selon [Ouwersloot et al. \(2011\)](#), les champs en trois dimensions d'une simulation à fine échelle devraient être moyennés sur tout le domaine de mélange pour permettre la comparaison avec des observations, des simulations OD ou bien des modèles 3D à résolution grossière. Ainsi, en moyennant le taux de réaction  $R$  entre deux espèces A et B :

$$\overline{R} = k_{A+B} \cdot \overline{ab} \quad (3.15)$$

Soit, en appliquant la décomposition de Reynolds sur les champs de concentration :

$$\bar{R} = k_{A+B} \cdot (\bar{a}\bar{b} + \overline{a'b'}) \quad (3.16a)$$

$$\bar{R} = k_{A+B} \cdot \bar{a}\bar{b} \cdot \left(1 + \frac{\overline{a'b'}}{\bar{a}\bar{b}}\right) \quad (3.16b)$$

$$\bar{R} = k_{A+B} \cdot \bar{a}\bar{b} \cdot (1 + I_s) \quad (3.16c)$$

En cas de composés chimiques réactifs parfaitement séparés (i.e.  $I_s = -1$ ), le taux de réaction moyenné  $\bar{R}$  est nul. Si les composés sont mélangés de manière homogène ( $I_s = 0$ ), le taux de réaction moyenné est égal au taux de réaction moyen, c'est-à-dire calculé avec des valeurs moyennes de concentration. Dans le cas où les espèces chimiques sont soit transportées ensemble, soit produites ou consommées au même endroit ( $I_s > 0$ ), le taux de réaction moyenné est supérieur à celui calculé sur la base de concentrations moyennes. Les valeurs de ségrégation sont parfois exprimées en pourcentage et expriment une réduction (resp. augmentation) de la constante de réaction entre les deux composés considérés suivant le signe négatif (resp. positif) de la ségrégation. On peut introduire une constante de réaction effective  $k_{eff}$  prenant en compte le degré de corrélation entre les répartitions spatiales des espèces chimiques :

$$k_{A+B}^{eff} = k_{A+B} \cdot (1 + I_s) \quad (3.17a)$$

$$\bar{R} = k_{A+B}^{eff} \cdot \bar{a}\bar{b} \quad (3.17b)$$

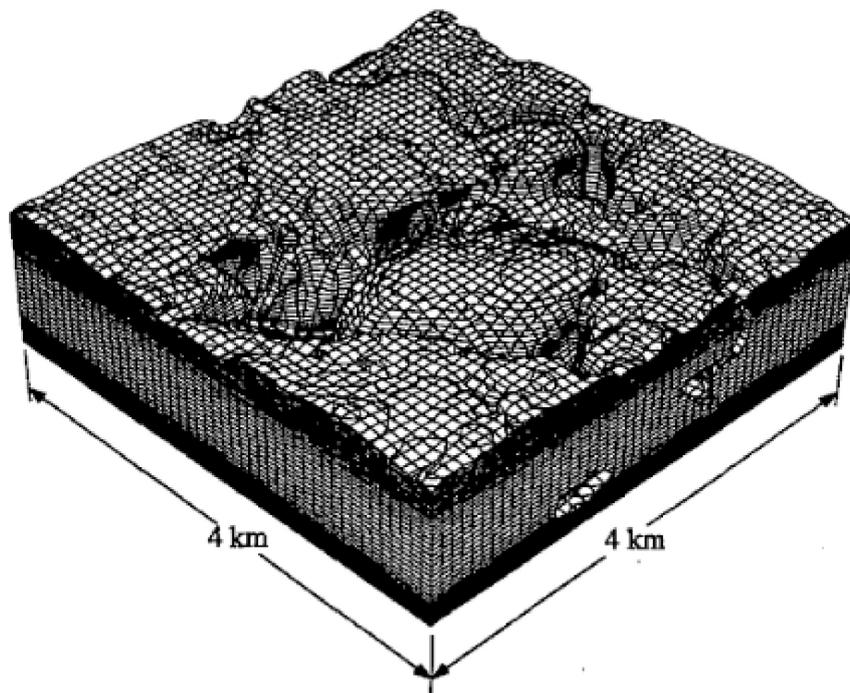
Les processus de ségrégation, donc de mélange turbulent, ne sont pas pris en compte par définition dans les modèles de boîte où est émise l'hypothèse de mélange homogène. Dans les modèles grandes-échelles, les échelles auxquelles se déroulent le mélange turbulent ne sont pas représentées explicitement (Petersen et al., 1996). Dans de tels modèles, l'hypothèse généralement admise est qu'un composé émis sera mélangé instantanément et de manière homogène dans la cellule adjacente à la surface. Cette hypothèse néglige les effets de ségrégation et sous-estime les durées de vie des composés en couche limite (Krol et al., 2000; Li et al., 2016). Afin de prendre en compte l'influence de la turbulence sur les réactions chimiques, il est nécessaire de paramétrer ces effets dans les modèles grandes-échelles (Ouwensloot et al., 2011). A ce jour, plusieurs paramétrisations ont été proposées dans la littérature dans le cadre d'une couche limite convective (Petersen et al., 1996; Vinuesa and Vilà-Guerau de Arellano, 2005). Elles reposent sur l'utilisation de coefficients paramétrés grâce à des résultats de simulation LES, ainsi que l'utilisation du nombre de Damköhler pour des scalaires dont l'un est émis en surface et l'autre entraîné de la troposphère libre. La proposition de Petersen et al. (1996) représente le mélange turbulent

par l'action d'une unique ascendance et une seule subsidence et est basée sur un schéma de flux de masse traitant les variables thermodynamiques et les scalaires chimiques. Celle de [Vinuesa and Vilà-Guerau de Arellano \(2005\)](#) introduit des taux de réactions effectifs dépendant en plus des taux d'émissions ou de détraînements de composés pour une simple réaction irréversible du second-ordre.

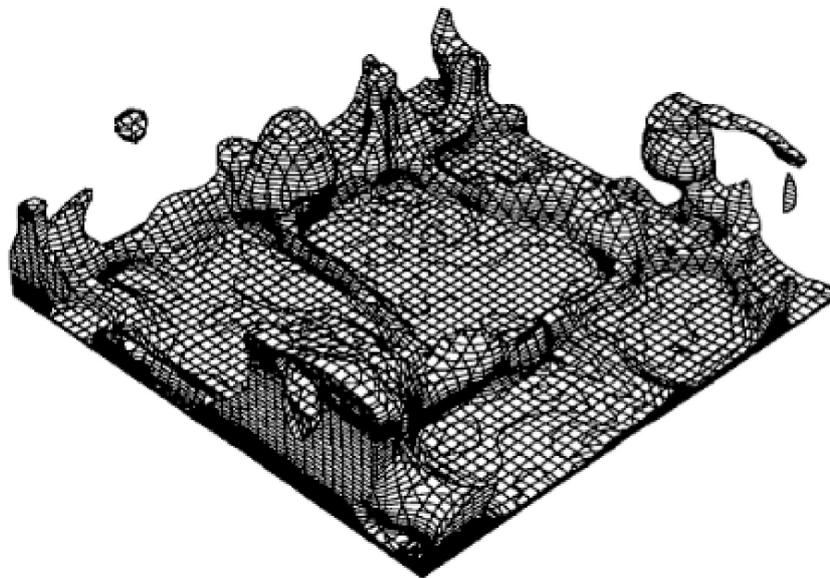
L'étude de l'impact du mélange turbulent sur les réactions chimiques a débuté avec celle de [Schumann \(1989\)](#) qui, grâce à la modélisation numérique, a mis en évidence que la ségrégation dépend d'une part du temps de vie des espèces considérées, donc de leur nombre de Damköhler, et d'autre part de la constante de réaction entre les deux composés chimiques. De nombreuses études ultérieures ([Molemaker and Vilà-Guerau de Arellano, 1998](#); [Krol et al., 2000](#); [Ouwensloot et al., 2011](#); [Kaser et al., 2015](#)) ont montré que des valeurs importantes de ségrégation entre deux composés étaient attendues lorsqu'au moins un des deux a un court temps de vie chimique, soit un grand nombre de Damköhler. Lorsqu'on considère deux composés chimiques dont l'un est émis au niveau du sol tandis que l'autre est détraîné de la troposphère libre, [Molemaker and Vilà-Guerau de Arellano \(1998\)](#) ont démontré que les taux de réaction étaient maximum dans les thermiques dans la partie basse de la couche limite et au cœur des subsidences dans la partie haute. Si la réaction est rapide, cela peut limiter la pénétration du composé émis en surface dans la partie haute de la couche limite ([Sykes et al., 1994](#)) (Figure 3.3).

Depuis lors, beaucoup d'auteurs se sont intéressés à la réaction entre l'isoprène et le radical OH. En environnement biogénique, elle correspond à la réaction la plus sensible à la ségrégation en raison de la très faible durée de vie du radical OH ([Krol et al., 2000](#)). Grâce à des données recueillies lors de la campagne ECHO 2003 dans une forêt en Allemagne, [Dlugi et al. \(2010\)](#) ont démontré que le terme de transport de OH était négligeable sur l'évolution de son bilan chimique. Dans le cadre de cette étude, la ségrégation calculée entre l'isoprène et le radical OH s'élève à -15%.

[Krol et al. \(2000\)](#) ont par ailleurs démontré que l'hétérogénéité spatiale des émissions d'espèces chimiques augmentait significativement les valeurs de ségrégation entre OH et un hydrocarbure générique RH au sein de la couche limite puisqu'une valeur de -3% est relevée avec des émissions homogènes d'hydrocarbures contre -30% pour des émissions hétérogènes. [Auger and Legras \(2007\)](#) ont confirmé ce résultat et ont trouvé une ségrégation maximale en cas d'émissions non homogènes. Toutefois, le mélange turbulent dans la couche limite tend à homogénéiser les gradients de concentration induit par l'hétérogénéité des émissions et réduit la ségrégation ([Auger and Legras, 2007](#)). De même, [Ouwensloot et al. \(2011\)](#) ont calculé une ségrégation de -10% (resp. -20%) pour l'isoprène et le radical



(a)



(b)

FIGURE 3.3 – Concentrations instantanées d'un composé émis en surface pour (a) une réaction lente ( $Da=0.1$ ) et (b) une réaction rapide ( $Da=10$ ). Extrait de [Sykes et al. \(1994\)](#).

OH pour des émissions homogènes (resp. hétérogènes) en l'absence de  $NO_x$  en troposphère libre. Les auteurs ont mis en évidence que la ségrégation dépendait également de l'hétérogénéité des flux d'énergie à la surface ainsi que de la direction des profils de vent. Grâce

à des mesures aéroportées dans le centre et le sud-est des États-Unis, [Kaser et al. \(2015\)](#) ont confirmé que la ségrégation entre OH et l'isoprène dépend des hétérogénéités spatiales dans les émissions d'isoprène en surface, celle-ci pouvant atteindre jusqu'à -30%.

Les termes de production de OH ont aussi un impact non négligeable sur la ségrégation entre OH et l'isoprène puisqu'ils contrôlent la répartition spatiale et le temps de vie du radical dans la couche limite. Ainsi, l'étude de [Kim et al. \(2012\)](#) a confirmé que la quantité de  $\text{NO}_x$  en couche limite module le temps de vie des autres espèces via la production de OH. Ainsi, dans des simulations où les niveaux de  $\text{NO}_x$  sont variables, la ségrégation entre l'isoprène et le radical OH fluctue entre -20% (faibles concentrations de  $\text{NO}_x$ ) et +10% (fortes concentrations de  $\text{NO}_x$ ) ([Kim et al., 2016](#)).

La présence de nuages augmente le transport vertical des composés par l'augmentation de la flottabilité et modifie le flux solaire incident, ce qui diminue les taux de photolyse dans et sous les nuages et diminue les taux d'émission de composés sensibles au rayonnement comme l'isoprène ([Vilà-Guerau de Arellano et al., 2005](#)). Selon [Kim et al. \(2012\)](#), ces deux derniers effets se compensent, chacun modifiant localement les concentrations d'isoprène d'environ 10%. [Vilà-Guerau de Arellano et al. \(2005\)](#) ont pour leur part estimé une modification de 10 à 40% de concentration de  $\text{NO}_2$  résultant d'une modification du taux de photolyse, bien que cet aspect soit négligeable lorsque les concentrations sont moyennées sur la couche limite. L'augmentation du transport vertical implique d'une part un transport de composés dans la couche nuageuse, variable selon le temps de vie chimique des espèces considérées ([Kim et al., 2012](#)), et d'autre part une dilution jusqu'à 50% des espèces dans la couche sous les nuages due à l'élévation de hauteur de couche limite ([Vilà-Guerau de Arellano et al., 2005](#)). D'après les mesures réalisées en Amazonie par [Karl et al. \(2007\)](#), la présence de nuages augmente la ségrégation entre le radical OH et les COV dans la couche nuageuse, jusqu'à -39% entre l'isoprène et OH, ce qui diminue les taux de réactions effectifs entre OH et les COV. Les auteurs évoquent le rôle des nuages dans l'entraînement d'air de la troposphère libre et le transport d'air de couche limite au sein des nuages pour expliquer cette ségrégation. Ce processus augmente donc les concentrations de OH et la capacité oxydante de l'atmosphère. L'augmentation de la réactivité de OH et donc de la capacité oxydante de l'atmosphère dans la couche nuageuse est confirmée par [Li et al. \(2016\)](#) à partir de simulations LES. La raison proposée est une augmentation du transport de COV de la partie basse vers la partie haute de l'atmosphère. Les termes sources et puits induits par les réactions chimiques dans la phase aqueuse ne sont considérés dans aucune des études mentionnées précédemment.

Les concentrations de composés dans la couche limite sont aussi influencées par l'en-

traînement d'air depuis la troposphère libre. Ce processus a été mis en évidence par [Karl et al. \(2007\)](#) dans une situation de couche limite nuageuse et [Vilà-Guerau de Arellano et al. \(2011\)](#) en condition de couche limite sèche. Cette dernière étude a révélé que les transferts de  $\text{NO}_x$  et d'isoprène entre la couche limite et la troposphère libre peuvent influencer considérablement les concentrations en couche limite. Plus particulièrement, les rapports de mélange initiaux de  $\text{NO}_x$  et d'isoprène au-dessus de la couche limite nocturne ont la même influence, en valeur absolue mais de signe opposé, que les émissions de  $\text{NO}_x$  et d'isoprène sur les concentrations moyennes en couche limite.

En conclusion, l'étude du mélange turbulent d'espèces réactives est possible grâce à l'utilisation de deux diagnostics. Le nombre de Damköhler quantifie la compétition entre le mélange turbulent et la réactivité chimique et l'intensité de ségrégation estime le degré de séparation entre deux composés chimiques réactifs. La ségrégation dépend donc des émissions de composés chimiques et de leur répartition au sein de la couche limite. Celle-ci est fonction soit du transport pour des espèces dont le temps de vie est au moins égal au temps de mélange turbulent comme l'isoprène, soit de la production locale pour des espèces radicalaires comme OH. Les précédentes études se sont focalisées sur la réaction entre l'isoprène et le radical OH, à la fois au niveau des observations mais également de la modélisation numérique. La ségrégation a pu être démontrée dans chacune de ces études mais aucun consensus n'existe quant aux valeurs de ségrégation.

### 3.2.2 Influence de la turbulence sur la réactivité chimique

Lors de la campagne avion Gabriel en Guyane en 2005, de fortes concentrations de OH ont pu être mesurées que les modèles ne peuvent reproduire ([Butler et al., 2008b](#)). En partant du principe que les écarts de concentration étaient dus à des espèces non mesurées, les auteurs de cette étude ont déterminé que le taux de recyclage de OH durant l'oxydation de l'isoprène doit être comprise entre 40 et 50%, contre 5 à 10% dans les mécanismes chimiques accessibles au moment de l'étude. En modifiant le mécanisme chimique du modèle ECHAM5/MESSy AC-GCM (Atmospheric Chemistry General Circulation Model) pour y ajouter cette source supposée de recyclage du radical hydroxyle, les auteurs sont parvenus à rapprocher les valeurs simulées de celles mesurées. Cependant, de telles valeurs de OH ont conduit à de faibles concentrations d'isoprène. Une des solutions envisagées par [Butler et al. \(2008b\)](#) pour réconcilier les concentrations simulées et observées d'isoprène et de OH est de réduire artificiellement la constante de réaction  $k_{\text{OH}+\text{ISOP}}$  de 50%. Selon les auteurs, une des explications physiquement plausible de cette réduction réside dans la ségrégation. Cependant, la faible fréquence spatio-temporelle des mesures aéroportées

ne permet pas aux auteurs de conclure sur une éventuelle valeur de ségrégation avec certitude.

En revanche, [Ouwensloot et al. \(2011\)](#) avait conclu que la ségrégation simulée au dessus de la forêt amazonienne de -10 à -20% ne permettait pas de réconcilier simultanément les concentrations mesurées et simulées de OH et d'isoprène. Une telle valeur de -50% de ségrégation requise par l'étude de [Butler et al. \(2008a\)](#) n'a été ni mesurée ni simulée. Des études basées sur des observations ont déjà obtenu des résultats significatifs de l'ordre de -30% en condition d'émissions hétérogènes ([Krol et al., 2000](#); [Kaser et al., 2015](#)) ou de -39% dans une couche nuageuse au sommet de la couche limite ([Karl et al., 2007](#)).

Hormis les études de [Butler et al. \(2008a\)](#), [Ouwensloot et al. \(2011\)](#) et [Kaser et al. \(2015\)](#), peu d'auteurs se sont intéressés à la ségrégation en tant que candidat potentiel pour expliquer la difficulté de simuler la concentration du radical hydroxyle. Cependant, la turbulence influence la répartition de tous les composés au sein de la couche limite et son impact doit être considéré pour l'étude de la réactivité du radical OH. En combinant les équations [3.10](#) et [3.17a](#), on obtient la réactivité total effective  $R_{OH}^e$  du radical OH :

$$R_{OH}^e = \sum_i k_{(X_i+OH)}^{eff} \cdot X_i \quad (3.18a)$$

$$R_{OH}^e = \sum_i k_{(X_i+OH)} \cdot (1 + I_s^{OH,X_i}) \cdot X_i \quad (3.18b)$$

$$R_{OH}^e = R_{OH} + \sum_i k_{(X_i+OH)} \cdot I_s^{OH,X_i} \cdot X_i \quad (3.18c)$$

Ce diagnostic prend explicitement en compte l'impact du mélange turbulent sur la réactivité chimique du radical OH. Dans l'équation [3.18c](#), le terme  $R_{OH}$  correspond à la réactivité calculée à partir de moyennes de concentrations sur l'ensemble du volume de mélange, c'est-à-dire de la couche limite. On peut alors introduire l'écart relatif moyen  $E_{R_{OH}}$  correspondant à l'erreur moyenne faite sur la réactivité totale du radical OH en considérant des valeurs moyennes (i.e. en négligeant le mélange turbulent) qui est obtenu en factorisant l'équation [3.18c](#) :

$$R_{OH}^e = R_{OH} \cdot \left(1 + \frac{\sum_i k_{(X_i+OH)} \cdot I_s^{OH,X_i} \cdot X_i}{R_{OH}}\right) \quad (3.19a)$$

$$E_{R_{OH}} = \frac{\sum_i k_{(X_i+OH)} \cdot I_s^{OH,X_i} \cdot X_i}{R_{OH}} \quad (3.19b)$$

Ce terme est analogue à la ségrégation entre deux composés et quantifie l'impact des inhomogénéités dans la répartition de tous les réactifs du radical OH sur la réactivité totale de OH au sein de la couche limite.

Points essentiels du chapitre :

La méthodologie choisie pour étudier l'impact du mélange turbulent sur la réactivité chimique s'appuie sur l'utilisation de plusieurs diagnostics :

- le nombre de Damköhler  $D_a$  correspondant au rapport entre le temps de transport par la turbulence et le temps de vie chimique.
  - $D_a \ll 1$  représente une espèce peu réactive
  - $D_a \gg 1$  correspond à une espèce très réactive
  - $D_a \approx 1$  est le cas où la turbulence et la chimie ont des temps caractéristiques comparables. De possibles effets de la ségrégation sont attendus.
- l'intensité de ségrégation  $I_s^{A,B}$  correspond aux covariances spatiales de concentrations entre deux espèces chimiques et quantifie l'augmentation ou la réduction du taux de réaction entre A et B par rapport au cas où le mélange induit par la turbulence est négligé.
  - $I_s^{A,B} = -1$  représente une séparation parfaite et une réaction nulle entre les deux composés A et B évalués
  - $0 < I_s^{A,B} < 1$  correspond à un mélange imparfait et une réduction du taux de réaction entre A et B
  - $I_s^{A,B} > 0$  est le résultat d'un transport ou d'une production chimique colocalisés de A et B et implique une réaction plus efficace.
- la réactivité chimique totale du radical OH  $R_{OH}$  qui correspond à l'inverse de son temps de vie chimique  $\tau_{ch}^{OH}$



# CHAPITRE 4

---

## Cadre de l'étude : des campagnes de mesures à la simulation

---

### Plan du chapitre

---

<b>4.1</b>	<b>Méthodologie</b>	<b>42</b>
4.1.1	Simulation aux grandes échelles de l'écoulement turbulent	42
4.1.2	Données du programme AMMA	43
<b>4.2</b>	<b>La modélisation numérique</b>	<b>43</b>
4.2.1	Simulations LES semi-idéalisées de régimes chimiques contrastés en Afrique de l'Ouest	43
4.2.2	Configuration du modèle atmosphérique Meso-NH	44
4.2.3	Le modèle de surface SURFEX	45
4.2.4	Équations de continuité des espèces chimiques	46
4.2.5	Diagnostiques utilisés	49
<b>4.3</b>	<b>Cas du 1er août 2006 de la campagne AMMA</b>	<b>50</b>
4.3.1	Conditions dynamiques en Afrique de l'Ouest	50
4.3.2	Description dynamique du cas d'étude	52
4.3.3	Régimes chimiques en Afrique de l'Ouest	54
4.3.4	Analyse de la simulation LES	59

---

La Simulation aux Grandes Échelles de l'écoulement turbulent ou LES en anglais (Large Eddy Simulation) consiste à calculer explicitement les plus grandes structures de la turbulence tandis que seul l'effet des plus petites est modélisé (Smagorinsky, 1963). Cette simulation est particulièrement bien adaptée à l'étude des écoulements non-stationnaires, c'est-à-dire à grand nombre de Reynolds. C'est la méthode qui a été choisie ici pour reproduire les couches limites convectives et les thermiques rencontrés en Afrique de l'Ouest.

## 4.1 Méthodologie

### 4.1.1 Simulation aux grandes échelles de l'écoulement turbulent

Le modèle atmosphérique Meso-NH (Lafore et al., 1998) est un modèle à aire limitée développé par le Laboratoire d'Aérodynamique (UMR 5560 UPS/CNRS) et le Centre National de Recherches Météorologiques (UMR 3589 CNRS/Météo-France) depuis 1993. C'est un modèle non-hydrostatique qui permet de simuler une grande variété de cas s'étendant de la grande à la petite échelle spatio-temporelle. Pour représenter ces petites échelles, les Simulations aux Grandes Échelles, ou *Large-Eddy Simulation* en anglais dites *LES*, sont un outil largement répandu. Leur principe est de calculer explicitement les tourbillons les plus grands et énergétiques, tout en représentant les tourbillons plus petits que la taille de la maille grâce à une paramétrisation sous-maille.

De précédentes études LES ont été réalisées grâce à Meso-NH. Certaines de ces études se sont intéressées à la turbulence ou aux processus de couche limite pour comparer les LES avec la théorie (Carlotti, 2002) ou bien avec des LES d'autres modèles (Siebesma et al., 2003). Des LES réalisées par Meso-NH ont permis d'étudier le transport de vapeur d'eau dans la couche limite (Couvreur et al., 2005, 2007), le mélange dans les jets nocturnes de basse couche (Cuxart and Jiménez, 2007) ainsi que les interactions entre la convection profonde et les processus de couche limite ou la turbulence (Couvreur et al., 2012; Rochetin et al., 2014; Verrelle et al., 2017). Enfin, le modèle Meso-NH a pu être porté sur de très larges grilles avec une fine résolution pour étudier la représentation d'un système de convection très profonde en Australie (Dauhut et al., 2016). Cependant, à ce jour, aucune LES avec couplage de la chimie n'a été réalisée.

## 4.1.2 Données du programme AMMA

Le programme AMMA (African Monsoon Multidisciplinary Analyses) ([Redelsperger et al., 2006](#)) est un programme international visant à mieux comprendre la mousson d’Afrique de l’Ouest, sa variabilité journalière et annuelle, ainsi que les impacts sur la physique et la chimie de l’atmosphère à l’échelle régionale et globale. Des campagnes de terrain, notamment en 2006, ont permis de constituer une conséquente base de données portant sur les données météorologiques de la zone d’étude et la composition chimique de l’atmosphère pour des environnements contrastés. Outre la mobilisation du réseau IDAF (IGAC-DEBITS-Africa) lors de la campagne, trois sites d’instrumentation ont été déployés à Niamey (Niger), à Gourma (Burkina-Faso) et à Ouémé (Bénin). Ces mesures au sol ont été complétées par l’utilisation de cinq avions de mesure sur la période juin, juillet et août 2006 en vue de mesurer la composition chimique et le contenu en aérosol de la troposphère et basse stratosphère de la région. Des données collectées durant la campagne de terrain AMMA ont permis l’initialisation dynamique (Section [4.3.2](#)) et chimique (Section [4.3.3](#)) du cas d’étude présenté par la suite.

## 4.2 La modélisation numérique

### 4.2.1 Simulations LES semi-idéalisées de régimes chimiques contrastés en Afrique de l’Ouest

Pour répondre aux objectifs scientifiques cités en introduction, plusieurs simulations LES d’un cas semi-idéalisé ont été réalisées, modélisant deux régimes chimiques contrastés.

- La première partie de cette étude s’articule autour de deux simulations de chimie atmosphérique en phase gazeuse (voir Chapitre [5](#)). La première simulation prend place dans un environnement dominé par des émissions biogéniques, représentatif de la végétation rencontrée dans les forêts du Bénin. Pour cette modélisation, l’isoprène sera particulièrement étudié pour le cas biogénique puisque c’est le Composé Organique Volatil (COV) d’origine biogénique le plus émis à l’échelle de la surface terrestre. Il influence également la formation d’ozone et d’aérosols organiques secondaires (AOS) ([Guenther et al., 2006](#)).

La deuxième simulation modélise une masse d’air dominée par des composés d’origine biogénique parvenant au dessus d’une ville, représentant la ville de Cotonou au Bénin, et donc dans un régime chimique influencé par des émissions anthropiques.

Pour ce cas anthropique, l'étude se focalisera sur les aldéhydes dont le nombre de carbone est supérieur à 2 (ALD2 dans le schéma réactionnel, voir section 4.2.4). Ils ont à la fois des sources primaires et secondaires et ont un rôle important dans la chimie troposphérique puisqu'ils contribuent à la production de radicaux et de précurseurs de l'ozone (Williams et al., 1996).

- La deuxième et dernière partie de ces travaux de thèse s'organise autour des deux mêmes configurations présentées précédemment, avec activation de la chimie en phase aqueuse dans chacun des deux régimes (voir Chapitre 6).

## 4.2.2 Configuration du modèle atmosphérique Meso-NH

Les simulations sont effectuées grâce à la version 5-2-1 de Meso-NH. L'advection est effectuée par le schéma WENO d'ordre 5. Il représente une meilleure solution que les schémas centrés pour le transport de scalaire et de quantité de mouvements tout en étant efficace numériquement et moins diffusif que le schéma WENO d'ordre 3. Pour assurer l'intégration des équations du modèle dans le temps, le schéma de discrétisation temporel Runge-Kutta explicite d'ordre 3 est utilisé. Il présente l'avantage d'être efficace car il utilise un petit (resp. grand) pas de temps pour intégrer les modes de hautes (resp. basses) fréquences. Pour représenter les changements de phase de l'eau, le schéma de microphysique des nuages en phase mixte ICE3 (Pinty and Jabouille, 1998) est utilisé. Il contient six catégories représentant la vapeur d'eau, les gouttelettes d'eau nuageuses, la pluie, la glace, la neige ainsi que le grésil. L'effet du rayonnement solaire et infrarouge est pris en compte par le schéma de transfert radiatif ECMWF.

A l'échelle LES, la turbulence sous-maille est représentée en trois dimensions par le schéma de turbulence développé par Cuxart et al. (2000), lui-même basé sur Redelsperger and Sommeria (1986), conçu pour être utilisé lors de simulations à l'échelle synoptique mais également LES. Il est caractérisé par l'utilisation d'équations du second ordre séparées en parties isotrope et anisotrope. La partie anisotrope est considérée stationnaire et les flux sont calculés de manière diagnostique. La partie isotrope est équivalente à une équation prognostique de l'énergie cinétique turbulente. Pour fermer le système d'équations régissant la turbulence, il est nécessaire de rajouter la taille caractéristique du plus grand tourbillon alimentant la cascade d'énergie turbulente jusqu'à la dissipation. Ce terme correspond à la longueur de mélange  $L$ . Pour des simulations en trois dimensions, le tourbillon non-résolu le plus grand correspond à la taille de la cellule, d'où  $L = (\Delta x \Delta y \Delta z)^{1/3}$ .

Les dimensions du domaine sont 10 km × 10 km × 20 km et sont identiques pour

toutes les simulations. Ce domaine est réparti sur 200 points  $\times$  200 points sur l'horizontale, soit une résolution horizontale de 50m, et la résolution selon les 118 niveaux verticaux est variable suivant l'altitude. Près de la surface, une résolution de 20 m est appliquée puis celle-ci est étirée progressivement à 50 m à 2000 m d'altitude pour atteindre 250 m à 20 km, au sommet du modèle. Afin de respecter la condition de Courant–Friedrichs–Lewy, le pas de temps est égal à deux secondes.

La durée de la simulation est de trois jours, dont deux jours sont consacrés au spin-up de la chimie. Le premier jour débute le 1<sup>er</sup> août 2006 à 0600 UTC et seule la dynamique est présente. Les profils des espèces chimiques sont ensuite initialisés à 1400 UTC, heure à laquelle les mesures servant à établir ces profils sont disponibles (voir section 4.3.3). Puis, lorsque la simulation arrive à l'échéance de 0600 UTC le deuxième jour, les champs en trois dimensions d'espèces chimiques sont utilisés pour initialiser le nouveau segment de la simulation dont la partie dynamique est réinitialisée avec les valeurs du précédent segment. La partie dynamique de la simulation est ainsi bouclée suivant les mêmes conditions initiales et forçages grande échelle s'étendant de 0600 UTC le 1<sup>er</sup> août à 0600 UTC le 2 août 2006 (Section 4.3.2). Une fois que la simulation parvient de nouveau à l'échéance de 0600 UTC, soit après un jour et demi de spin-up pour la chimie, la même configuration est appliquée et le jour d'étude débute.

### 4.2.3 Le modèle de surface SURFEx

Pour prendre en compte les interactions de la surface avec la partie basse de l'atmosphère, le modèle de surface SURFEx (Masson et al., 2013) couplé à Meso-NH est utilisé dans ces travaux. Il permet de représenter différents types de surface tout en calculant les flux entre le sol et l'atmosphère. Plusieurs schémas existent dans SURFEx et calculent pour chaque type de surface les flux à l'interface entre surface et atmosphère ainsi que les caractéristiques de la surface telles que la température ou l'humidité. Le schéma ISBA (Interaction-Sol-Biosphère-Atmosphère) (Noilhan and Planton, 1989) est utilisé pour la végétation et les couvertures naturelles de sol, TEB (Town Energy Balance) (Masson, 2000) pour les villes tandis que deux schémas supplémentaires (SEAFLX et WATFLX) représentent les échanges entre les eaux intérieures, la mer et l'océan d'une part et l'atmosphère d'autre part. Seul le schéma ISBA a été utilisé pour ces simulations et le sol est composé de trois couches qui représentent la surface, les racines et le sol profond. Chacune de ces couches dispose de caractéristiques propres comme la température et le contenu en eau. L'ensemble d'une maille, composée de sol nu et de végétation, n'a qu'une seule température de surface rappelée vers la température du sol profond.

Les simulations réalisées étant des cas semi-idéalisés, SURFEx assemble plusieurs types de sol pour former une cellule type et reproduit cette cellule sur chaque maille constituant la surface. La surface est identique entre toutes les simulations réalisées lors de cette étude. Plus précisément, 35% du sol correspond à des cultures tropicales, 35% à des zones tropicales arbustives, 15% à de la mer, 5% à des eaux intérieures, 5% à des zones humides et enfin 5% à des herbages tropicaux.

Le flux de chaleur sensible ( $H$ ) est calculé de manière interactive par SURFEx grâce à la relation suivante :

$$H = \rho_a c_p C_H V_a (T_s - T_a) \quad (4.1)$$

Dans l'équation 4.1, le terme  $c_p$  renvoie à la chaleur spécifique ( $m^2.s^{-2}.K^{-1}$ );  $\rho_a$ ,  $V_a$  et  $T_a$  à la densité de l'air, la vitesse du vent ( $m.s^{-1}$ ) et la température ( $K$ ) au niveau  $z_a$ ;  $C_H$  le coefficient de traînée ( $W.m^{-2}$ ) qui dépend de la stabilité de l'atmosphère et  $T_s$  la température du sol ( $K$ ). Le flux de chaleur latente est calculé interactivement par SURFEx et correspond à la somme du flux d'évaporation  $E_g$  du sol et de l'évapotranspiration de la végétation  $E_v$  :

$$\begin{aligned} E_g &= (1 - veg) \rho_a C_H V_a (h_u q_{sat}(T_s) - q_a) \\ E_v &= veg \cdot \rho_a C_H V_a h_v (q_{sat}(T_s) - q_a) \end{aligned} \quad (4.2)$$

Le terme  $veg$  de l'équation 4.2 correspond à la fraction de végétation de la maille considérée;  $q_{sat}(T_s)$  à l'humidité spécifique de saturation ( $kg/kg$ ) à la température  $T_s$ ;  $q_a$  l'humidité spécifique ( $kg/kg$ ) de l'atmosphère au niveau  $z_a$ ;  $h_u$  est l'humidité relative du sol en surface et  $h_v$  correspond au coefficient de Halstead.

Les cycles diurnes des flux de chaleur latente et sensible ainsi calculés ont une variabilité journalière très marquée (Figure 4.1). Il est important de noter que le flux de chaleur latente (maximum de  $330 W.m^{-2}$  à 1330 UTC) est bien supérieur au flux de chaleur sensible (près de  $115 W.m^{-2}$  au maximum). Cette caractéristique a été observée à Cotonou lorsque le régime de mousson est installé (Gounou et al., 2012).

#### 4.2.4 Équations de continuité des espèces chimiques

Le modèle Meso-NH résout à chaque pas de temps ( $\Delta t = 2s$ ) un système d'équations différentielles reliant les différentes concentrations d'espèces constituant le mécanisme chimique. Les constantes de réactions entre composés chimiques sont calculées en chaque pas de temps et en chaque point du domaine physique en fonction de grandeurs météorolo-

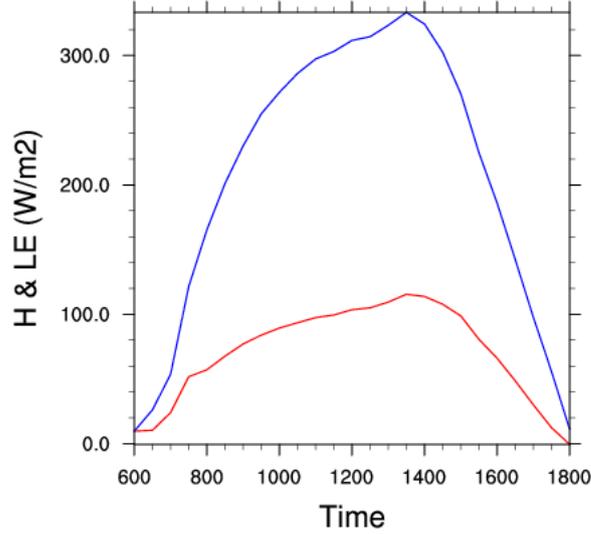


FIGURE 4.1 – Cycles diurnes de flux de chaleur latente (bleu) et sensible (rouge) calculées par SURFEx

giques telles que la température, la pression ou le contenu en vapeur d'eau.

L'équation de continuité de la concentration  $X_i^g$  d'une espèce  $i$  en phase gazeuse est définie comme suit (Leriche et al., 2013) :

$$\frac{\partial X_i^g(t)}{\partial t} = \frac{\partial X_i^g(t)}{\partial t} \Big|_{dynamique} + \frac{\partial X_i^g(t)}{\partial t} \Big|_{chimie} + \frac{\partial X_i^g(t)}{\partial t} \Big|_{autres} \quad (4.3)$$

Le terme *dynamique*, calculé pour tous les scalaires pronostiques du modèle, regroupe les tendances liées à l'advection, ainsi qu'à la turbulence. Le terme *autres* est lié aux émissions, au dépôt sec ainsi qu'au transfert éventuel depuis la phase aqueuse lors de l'évaporation ou de la congélation. Enfin, le terme *chimie* prend en compte les réactions impliquant l'espèce  $i$  au sein de la phase gazeuse et les transferts de masse entre phase gazeuse et aqueuse :

$$\frac{\partial X_i^g(t)}{\partial t} \Big|_{chimie} = P_i^g(y, t) - D_i^g(y, t) \cdot X_i^g(t) - k_{tw} \cdot (L_w X_i^g(t) - \frac{X_i^g(t)}{H_{eff} RT}) \quad (4.4)$$

Avec  $X_i^g(t)$  la concentration de l'espèce  $i$  en phase gazeuse (mol par volume d'air sec),  $P_i^g(y, t)$  et  $D_i^g(y, t) \cdot X_i^g(t)$  les taux de production et de destruction (incluant les réactions de photolyse) de cette espèce (mol par volume d'air sec par seconde).  $L_w$  correspond au rapport de volume d'eau liquide et  $H_{eff}$  est la constante effective de la loi de Henry (mol·atm<sup>-1</sup>).  $T$  est la température (K) et  $R$  la constante universelle des gaz parfaits (atm·M<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>). Pour finir,  $k_{tw}$  (s<sup>-1</sup>) représente la constante de transferts de masse pour l'eau en phase liquide (Schwartz, 1986).

Pour les composés en phase aqueuse, l'équation de continuité est similaire et s'écrit sous la forme :

$$\frac{\partial X_i^a(t)}{\partial t} = \frac{\partial X_i^a(t)}{\partial t} \Big|_{dynamique} + \frac{\partial X_i^a(t)}{\partial t} \Big|_{chimie} + \frac{\partial X_i^a(t)}{\partial t} \Big|_{autres} \quad (4.5)$$

Le terme *dynamique* est ici calculé de la même manière que pour la phase gazeuse. Le terme *autres* renvoie aux dépôts humides et aux processus de transferts microphysiques tels que l'accrétion, l'autoconversion et la sédimentation pour les nuages en phase chaude. Enfin, le terme *chimie* est analogue à celui de la phase gazeuse :

$$\frac{\partial X_i^a(t)}{\partial t} \Big|_{chimie} = P_i^a(y, t) - D_i^a(y, t) \cdot X_i^a(t) + k_{tw} \cdot (L_w X_i^a(t) - \frac{X_i^a(t)}{H_{eff} RT}) \quad (4.6)$$

Pour résoudre un tel système complexe d'équations, plusieurs solveurs sont implémentés dans Meso-NH. Le solveur EXQSSA a été utilisé pour la chimie en phase gazeuse et est basé sur l'extrapolation de l'approximation de l'état quasi-stationnaire (Hertel et al., 1993). En fonction du temps de vie  $\tau_i$  de l'espèce  $i$  défini comme l'inverse du taux de destruction  $D_i$ , plusieurs résolutions de l'équation 4.4 sont possibles. Si le temps de vie considéré est grand, les taux de production et de destruction sont supposés constants sur un pas de temps. A l'inverse, pour des espèces très réactives dont le temps de vie est court, un état stationnaire est considéré entre les taux de production et de destruction.

La chimie en phase aqueuse fait intervenir des termes de transfert de composés chimiques solubles entre la phase gazeuse et aqueuse. Les concentrations dans les deux phases sont affectées par ces processus de transferts, mais également par les réactions chimiques dans chaque phase. Les solveurs QSSA avec pas de temps constant ne sont plus pertinents lorsqu'il s'agit de résoudre ces systèmes d'équations dont la raideur est supérieure au système représentant la phase gazeuse (Audiffren et al., 1998). La représentation fidèle

de tous ces processus passe par l'intégration de nouveaux solveurs de chimie, sans quoi le pas de temps nécessaire serait trop petit. Pour ce faire, les solveurs Rosenbrock (Sandu et al., 1997) ont été intégrés au modèle de chimie Meso-NH par Leriche et al. (2013), qui présente un bon compromis entre précision et rapidité.

Le mécanisme chimique CACM (Caltech Atmospheric Chemistry Mechanism), développé par Griffin (2002) et mis à jour par Griffin (2005), est conçu pour représenter la chimie de l'ozone et la formation de produits d'oxydation précurseurs d'AOS. C'est un mécanisme ayant une bonne représentation de la chimie des inorganiques et également des composés organiques qui dispose de 191 espèces chimiques pour un total de 361 réactions en phase gazeuse. CACM étant numériquement exigeant, il a été réduit pour aboutir à la création du mécanisme chimique ReLACS 2.0 (Reduced Lumped Atmospheric Chemical System version 2.0, Tulet et al. (2006)). Ce mécanisme a été par la suite complété par la réactivité en phase aqueuse pour aboutir au mécanisme ReLACS 3.0 (Berger, 2014). Les composés chimiques en phase gazeuse sont représentés par un total de 87 espèces impliqués dans 365 réactions. La phase aqueuse est constituée de 124 espèces, dont 37 pour l'eau nuageuse et 37 pour l'eau de pluie, les mêmes espèces étant représentées pour chaque type d'eau liquide. Les réactions entre ces composés sont identiques entre l'eau nuageuse et l'eau de pluie et sont au nombre de 62, soit un total de 124 réactions en phase aqueuse. En comparant les concentrations d'espèces de ReLACS 2.0 avec la version de CACM, Tulet et al. (2006) ont trouvé moins de 3% d'écart pour une simulation de six jours. ReLACS 3 est donc un mécanisme adapté au cas biogénique et anthropique de ces travaux car il dispose d'une bonne représentation des composés organiques et inorganiques tout en étant numériquement efficace.

#### 4.2.5 Diagnostiques utilisés

Pour connaître les taux instantanés de production  $P_i(y,t)$  et de destruction  $D_i(y,t)$  des équations 4.4 et 4.5, des développements ont été réalisés durant ces travaux de thèse pour extraire de la simulation les termes de sources et puits pour les espèces chimiques d'intérêt. Ces diagnostics, définis en chaque point de la grille du modèle, sont disponibles sous deux formes. La première correspond au budget détaillé d'un composé via les termes de production et destruction impliquant l'espèce considérée. Il permet d'une part d'identifier les voies majoritaires de production et de destruction pour une espèce particulière du mécanisme chimique, et d'autre part permet de calculer les réactivités et taux de réactions effectifs présentés au chapitre précédent. La deuxième forme est la somme de tous les termes du budget de telle sorte que deux termes globaux de taux de production et de

destruction soient disponibles. Ce nouveau diagnostique donne ainsi directement accès au temps de vie de l'espèce considérée et permet de calculer le nombre de Damkhöler.

L'identification des thermiques dans la couche limite se fait grâce au conditional sampling implémenté dans le code Meso-NH par [Couvreur et al. \(2010\)](#). Un traceur est émis en surface avec une émission constante et deux autres sont relâchés à une distance paramétrable au-dessous et au-dessus de la couche nuageuse. Cette méthode repose sur l'utilisation de traceurs passifs dont la concentration  $sv$  suit une décroissance radioactive avec un temps caractéristique  $\tau_o$  fixé en amont de la simulation :

$$\frac{\partial sv}{\partial t} = -\frac{sv}{\tau_o} \quad (4.7)$$

Pour déterminer la présence des thermiques ainsi que leurs position, il suffit de vérifier la condition suivante en chaque point :

$$sv' > m \times \max(\sigma_{sv}, \sigma_{min}) \text{ et } w' > 0 \quad (4.8)$$

Dans l'équation 4.8,  $sv'$  représente l'anomalie de concentration de traceur à un point donné,  $m$  un facteur d'ajustement,  $\sigma_{sv}$  l'écart-type de concentration de traceur pour l'altitude correspondante,  $\sigma_{min}$  une valeur seuil et  $w'$  l'anomalie de vitesse verticale en ce point. Les anomalies et les écarts-types sont calculés par rapport au niveau considéré. La valeur seuil est choisie proportionnelle à l'écart-type de concentration de traceur pour que cette méthode s'adapte à de nombreux cas ([Couvreur et al., 2010](#)) :

$$\sigma_{min} = \frac{0.05}{z} \cdot \int_0^k \sigma_{sv}(k) dk \quad (4.9)$$

La seule contrainte sur la vitesse verticale est que la parcelle d'air correspondante doit être ascendante. Un masque est ensuite défini en chaque point où la condition de l'équation 4.8 est réalisée.

## 4.3 Cas du 1er août 2006 de la campagne AMMA

### 4.3.1 Conditions dynamiques en Afrique de l'Ouest

La zone de l'Afrique de l'ouest est marquée par un fort cycle saisonnier de vents, de température, de couverture nuageuse et de précipitations ([Knippertz et al., 2015b](#)). Durant

la période du mois de novembre à février, cette région est dominée par les vents secs de nord-est venus du Sahara. Les nuages et les précipitations sont uniquement présents sur la bande côtière du sud de l'Afrique de l'Ouest en raison de brises de mer. Elles sont créées par le gradient de température de surface de la mer et de la terre et favorisent la convergence d'air humide proche de la surface.

Pendant l'été boréal, la variabilité atmosphérique de l'Afrique de l'Ouest est contrôlée par des processus de différentes échelles spatio-temporelles allant de la distribution spatiale globale de température de surface de la mer à la convection locale (Knippertz et al., 2017). Le processus dominant est la mousson ouest-africaine principalement dirigée par la différence de pression de surface entre les eaux relativement froides de l'océan Atlantique bordant le Golfe de Guinée et de la dépression sur le Sahara (Folland et al., 1986). Cette différence entraîne une propagation d'un flux d'air froid et humide de l'océan vers les terres, appelé le flux de mousson, et délimité au nord par le front inter-tropical (FIT). Le FIT correspond à la ligne de convergence entre le flux de mousson venant du sud-ouest et de l'Harmattan, un vent sec venant du nord-est. Le déclenchement de la mousson, aussi appelé saut de mousson, se produit en moyenne le 24 juin (Sultan and Janicot, 2003) et est le produit d'un changement brusque du régime atmosphérique. Cette variation est causée par le déplacement de la zone de convergence inter-tropicale (ZCIT) qui se décale de la zone de 5°N qu'il occupait durant les mois de mai et juin vers 10°N durant les mois de juillet et août.

Durant le régime de mousson, la zone côtière de l'Afrique de l'Ouest est caractérisée par la présence de stratus de basses couches non précipitants, formant une couche dense quelques centaines de mètres au-dessus du sol (Knippertz et al., 2011). Cette couche nuageuse est associée au jet nocturne de basses couches et peut perdurer une partie de la journée et réduire le rayonnement solaire incident en surface, modifiant ainsi le budget de température et d'humidité (Knippertz et al., 2011; Schrage and Fink, 2012b). Parker et al. (2005) ont montré un fort cycle diurne dans la dynamique de basses couches. Ainsi, le développement diurne de couches limites convectives freine la progression du flux de mousson sur les terres à cause du mélange turbulent induit par la couche limite. Au contraire, durant la nuit, le flux de mousson progresse plus loin dans les terres en raison de son accélération par le jet nocturne de basses couches (Lothon et al., 2008). A Cotonou, une forte anticorrélation a été trouvée entre l'occurrence du flux de mousson et celle de brises de mer (Bajamgnigni Gbambie and Steyn, 2013) liée à une différence d'intensité des deux phénomènes. Le flux de mousson, plus intense, l'emporte sur les brises de mer, d'intensité plus faible. Cependant, (Bajamgnigni Gbambie and Steyn, 2013) ont noté que si des événements de brises de mer se déclenchaient durant la période de mousson, alors

ceux-ci seraient plus longs et moins intenses que durant la période sèche.

### 4.3.2 Description dynamique du cas d'étude

Le cas du 1<sup>er</sup> août 2006 de la campagne AMMA est détaillé par [Couvreur et al. \(2014\)](#), dont le but est d'étudier les interactions entre la surface, les processus de couche limite et les nuages, afin d'évaluer leurs représentations dans les modèles numériques. Les auteurs ont étudié quatre régimes dynamiques contrastés en Afrique de l'Ouest répartis selon un gradient méridien de température de surface. Ce cas est intéressant à étudier sous plusieurs aspects. C'est un cas sans convection profonde, dont l'établissement d'une couche limite convective constitue un cadre adéquat pour l'étude de l'impact du mélange turbulent sur la redistribution des composés chimiques. C'est également un cas représentatif de la zone de l'Afrique de l'Ouest durant la période de mousson dû à la présence de nombreux processus tels que la brise de mer, le jet nocturne de basse couche, le flux de mousson (voir paragraphe précédent), et de stratus de basses couches évoluant en cumulus (voir section 4.3.4).

Les simulations réalisées dans cette étude étant des cas semi-idéalisés, le modèle initialise les champs en trois dimensions, dynamiques ou chimiques, suivant un profil vertical identique en chaque point du plan horizontal. L'initialisation à 0600 UTC des variables dynamiques pronostiques du modèle se fait suivant [Couvreur et al. \(2014\)](#), grâce aux profils verticaux de température potentielle et de contenu en vapeur d'eau (Figures 4.3a et 4.3b) extraits de réanalyses du Centre Européen pour les Prévisions Météorologiques à Moyen Terme (CEPMMT) réalisées dans le cadre de la campagne AMMA ([Agustí-Panareda et al., 2010](#)). Ces profils correspondent à la situation météorologique simulée le 1<sup>er</sup> août 2006 sur une aire de 40 km × 40 km représentative de la dynamique de la zone côtière du golfe de Guinée.

Les forçages grandes échelles proviennent également des réanalyses AMMA extraits par [Couvreur et al. \(2010\)](#) et correspondent à des cycles diurnes composites du 1<sup>er</sup> au 10 août 2006 d'advection totale (somme de l'advection horizontale et verticale) grande échelle (Figures 4.2). Cette dernière est faible tout au long de la journée mais on peut noter la présence d'advection d'air froid ( $-0.13 \text{ K.h}^{-1}$ ) et humide ( $0.0432 \text{ g.kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ) en basse couche entre 0 et 500 m d'altitude liée aux circulations de brise de mer entre 0900 et 1800 UTC. Inversement, de l'air chaud ( $0.0864 \text{ K.h}^{-1}$ ) et sec ( $-0.0648 \text{ g.kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ) est advecté entre 1 et 3 km d'altitude entre 1200 et 2100 UTC.

En basses couches et pour l'ensemble de la simulation, le vent aux frontières du do-

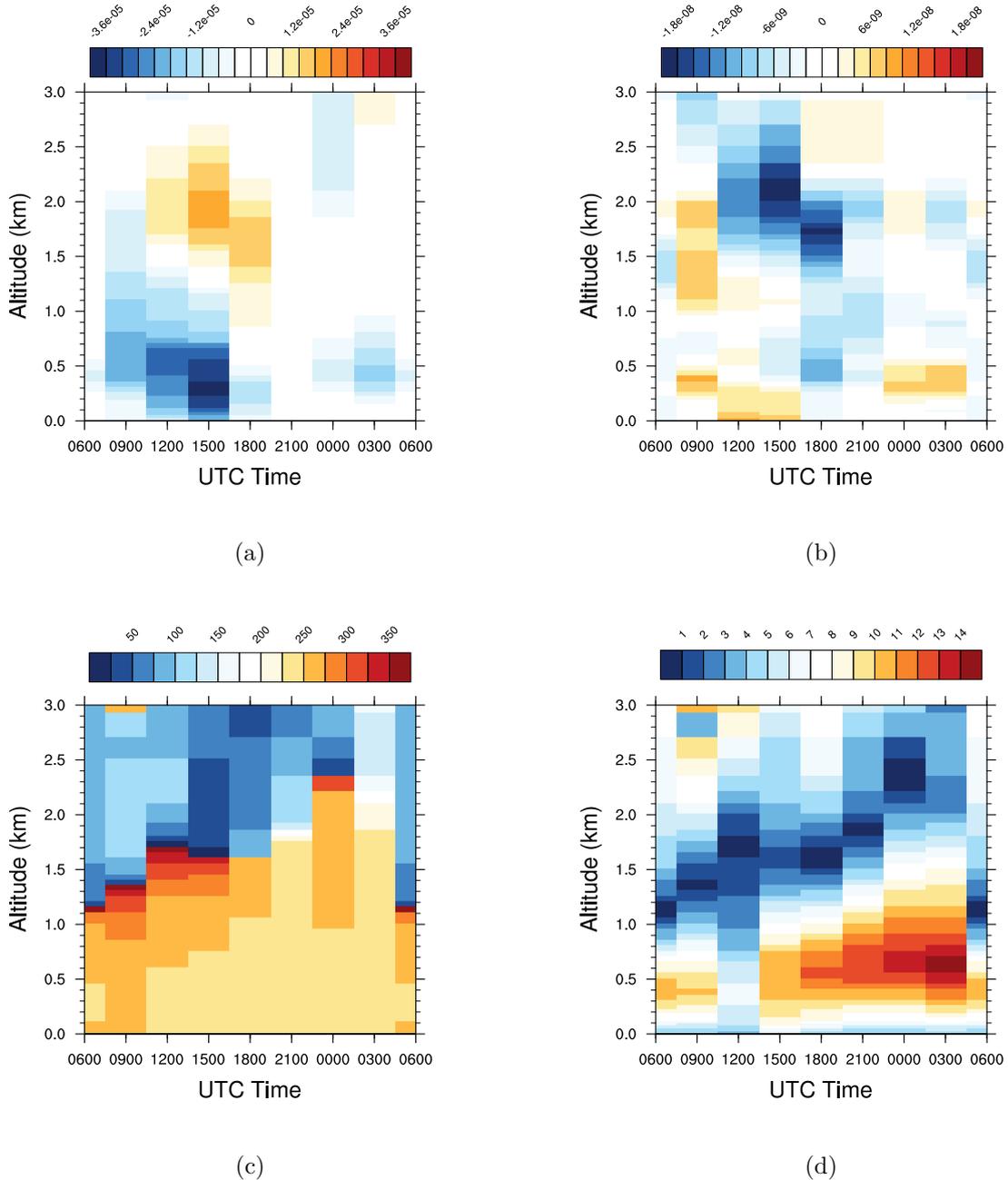


FIGURE 4.2 – (a) Cycle diurne composite de l’advection grande échelle de la surface à 3000 m d’altitude de température potentielle ( $\text{K.s}^{-1}$ ), (b) de rapport de mélange de vapeur d’eau ( $\text{g.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ), (c) de la direction du vent ( $^{\circ}$ ) et de l’intensité du vent ( $\text{m.s}^{-1}$ ) prescrits pour l’ensemble des simulations.

maine a une direction variant entre  $225$  et  $275^{\circ}$ , identifiée comme la direction du flux de mousson, et dont l’intensité oscille entre  $5$  et  $11 \text{ m.s}^{-1}$ . On notera également la présence d’un fort vent d’intensité supérieure à  $14 \text{ m.s}^{-1}$  à  $0300 \text{ UTC}$ , correspondant au jet

nocturne de basses couches. Les profils de vent du domaine simulé sont rappelés vers les profils issus des réanalyses du CEPMMT avec un temps de relaxation de trois heures.

Un cycle diurne significatif de rapport de mélange de vapeur d'eau est présent dans les 500 premiers mètres (Figure 4.3b), tandis que celui de température potentielle (Figure 4.3a) a une faible amplitude comme analysé par [Couvreur et al. \(2014\)](#). Ces deux cycles diurnes révèlent que le cas d'étude est caractérisé par de l'air doux et humide. Il est également peu précipitant avec seulement 0.87 mm de précipitations cumulées sur la durée de la simulation au maximum.

### 4.3.3 Régimes chimiques en Afrique de l'Ouest

Les profils initiaux proviennent de mesures aéroportées effectuées par le BAE-146 lors du vol B235 de la campagne AMMA. Durant ce vol, de nombreux composés chimiques ont été mesurés lors d'un profil au dessus d'une forêt au nord du Bénin (10.1°N, 2.26°E) le 17 août 2006, entre 1350 et 1355 UTC. Les valeurs servant à l'initialisation (Table 4.1) sont issues de moyenne sur cinq minutes. Ces composés ont ensuite été agrégés suivant la méthode présentée précédemment pour fournir les profils verticaux servant à l'initialisation du modèle (Tableau 4.2). Les mêmes profils sont appliqués pour toutes les simulations.

Les conditions aux limites, profils initiaux ou émissions d'espèces chimiques en surface, sont exprimées suivant des catégories ou des composés chimiques dont certains ne correspondent pas à ceux utilisés par le mécanisme chimique du modèle. Il est alors nécessaire de faire coïncider les espèces issues de mesure ou d'inventaires d'émissions avec celles du modèle, d'autant plus qu'une espèce d'inventaire peut correspondre à plusieurs catégories du mécanisme du modèle ou inversement. Pour ce faire, la méthode agrégation de [Middleton et al. \(1990\)](#) a été retenue pour les inventaires d'émission et également pour les profils initiaux provenant de mesures aéroportées. Cette procédure est composée de deux étapes successives. La première consiste à associer une des espèces à agréger à une des vingt-cinq catégories identifiées par [Middleton et al. \(1990\)](#), ainsi que la proportion relative de l'espèce à agréger au sein de la catégorie grâce notamment à leurs valeurs d'émissions. La deuxième étape compare ensuite les réactivités vis-à-vis de OH de la catégorie de Middleton considérée et de celle de l'espèce correspondante du mécanisme chimique.

Les émissions biogéniques proviennent de l'inventaire MEGAN-MACC (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature - Monitoring Atmospheric Composition and Climate) ([Sindelarova et al., 2014](#)), sauf pour NO. Pour cette molécule, une valeur maximale

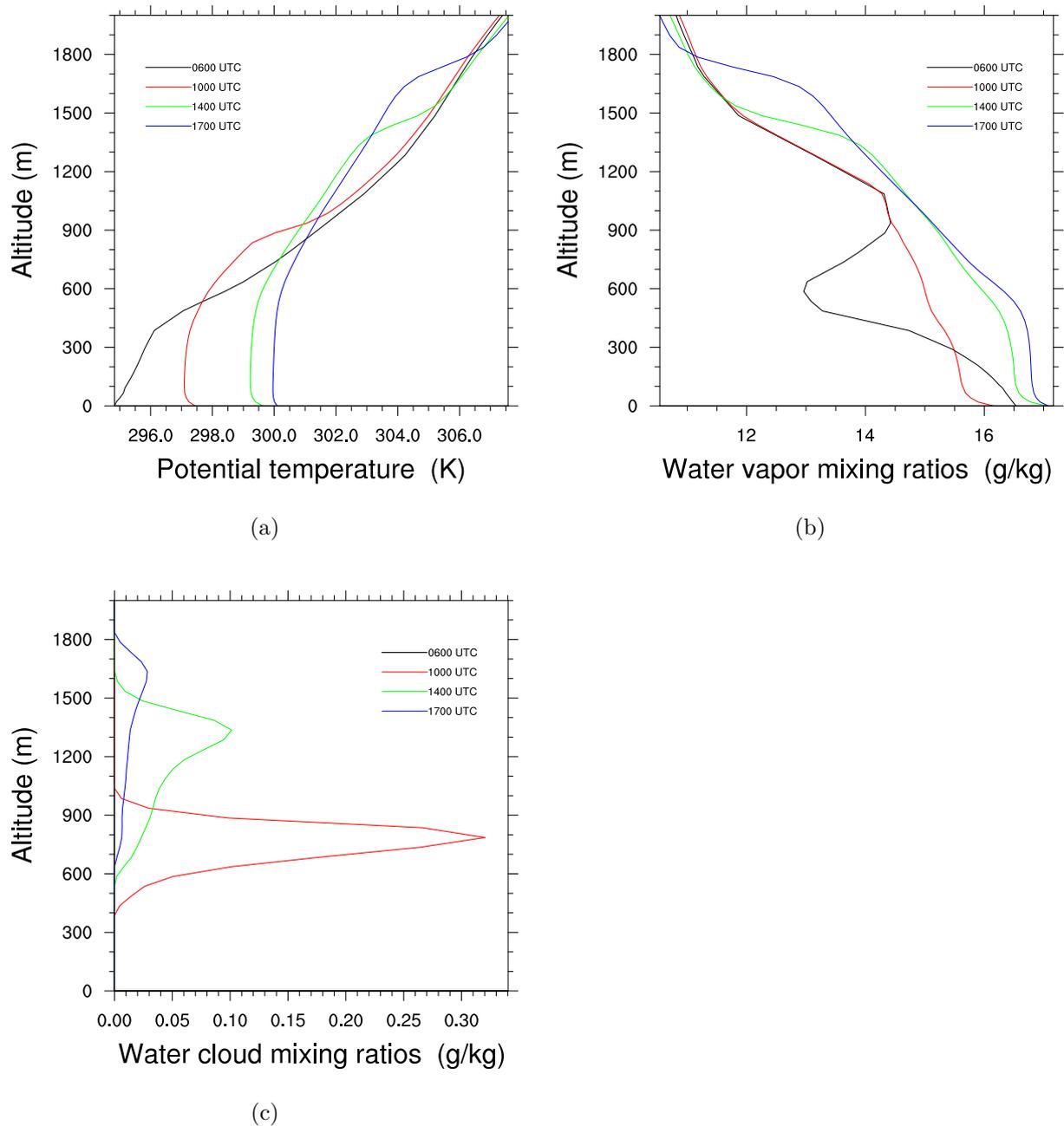


FIGURE 4.3 – Profils verticaux moyens de température potentielle (a), de rapport de mélange de vapeur d'eau (b) et d'eau nuageuse (c). Chaque figure est composée de quatre profils représentant quatre échéances : 0600 UTC (noir), 1000 UTC (rouge), 1400 UTC (vert) et 1700 UTC (bleu).

de  $10 \text{ ngN.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  a été utilisée pour représenter les émissions d'oxydes d'azote par les sols dans la simulation biogénique. En effet, les émissions biogéniques de  $\text{NO}_x$  de l'inventaire GEIAv1 (Global Emission InitiAtive) (Yienger and Levy, 1995) étaient trop faibles pour

Espèces mesurées	Concentration	Espèce ReLACS 3	Facteur d'agrégation
O3 (ppb)	21.2	O3	1
CO (ppb)	149	CO	1
NoxyNO (ppt)	55.3	NO	1
HCHO (ppt)	747	HCHO	1
Ethane (ppt)	1200	ALKL	0.09
Propane	150	ALKL	0.38
Butanes (ppt)	73.8	ALKL	0.71
Pentanes (ppt)	61.9	ALKL	1.02
Hexanes and higher alkanes (ppt)	6.29	ALKL	0.3416
		ALKM	0.5828
		ALKH	0.096
Ethene (ppt)	277	ETHE	1
Propene (ppt)	36.4	OLEL	0.99
Others alkenes and higher alkenes (ppt)	22.86	OLEL	0.959
		OLEH	0.041
		OLEL	0.12
Acetylene (ppt)	389	OLEL	0.12
MCR (ppt)	268.87	MCR	1
MEK (ppt)	93.25	KETL	0.2324
MVK (ppt)	537.74	MVK	1
Methanol (ppt)	564.54	MEOH	1
Acetaldehyde (ppt)	870.7	ALD2	1.03
OH (ppt)	0.069	OH	1
HO2 (ppt)	24.8	HO2	1
Acetone (ppt)	1194.8	KETL	0.0427
PAN (ppt)	35.7	PAN2	1
Toluene (ppt)	35.0	AROH	0.69
Xylenes (ppt)	14.11	AROL	1
Ethylbenzene (ppt)	6.56	AROO	0.71
		ARAC+	0.1046
		ARAL	0.3024
Benzene (ppt)	146	AROH	0.2
Isoprene (ppt)	1230	ISOP	1

TABLE 4.1 – Espèces mesurées par le BAE-146 au dessus d'une forêt au nord du Bénin et équivalence avec le schéma réactionnel ReLACS3

la zone de l'Afrique de l'Ouest en comparaison avec les estimations effectuées par [Delon et al. \(2010\)](#) et [Stewart et al. \(2008\)](#) basées sur des mesures aéroportées de la campagne AMMA. A l'exception de NO, les émissions sont fournies par la base de données ECCAD (Emissions of atmospheric Compounds & Compilation of Ancillary Data).

Les émissions sont constantes à la fois dans le temps et dans l'espace (Figure 4.4a), sauf

Espèces	Rapport de mélange initial	Espèces	Rapport de mélange initial
O <sub>3</sub>	21.19 ppb (2)	HO <sub>2</sub>	2.48 ppt (1)
OH	0.07 ppt (1)	NO	55.25 ppt (2)
CO	149.23 ppb (3)	HCHO	747.47 ppt (3)
ALD2	896.82 ppt (3)	PAN2	35.70 ppt (3)
ALKL	282.90 ppt (3)	ALKM	3.67 ppt (3)
ALKH	0.60 ppt (3)	ETHE	277.12 ppt (3)
OLEL	104.71 ppt (3)	OLEH	0.94 ppt (3)
ISOP	1.23 ppb (3)	AROH	53.29 ppt (3)
AROL	14.11 ppt (3)	AROO	4.66 ppt (3)
ARAC+	0.69 ppt (3)	ARAL	1.98 ppt (3)
MEOH	564.54 ppt (3)	KETL	72.69 ppt (3)
MVK	537.74 ppt (3)	MCR	268.87 ppt (3)

TABLE 4.2 – Rapports de mélange initiaux et profils verticaux associés. Les nombres entre parenthèses font référence à un profil uniforme (1), un profil stratosphérique (2) (profil initial multiplié par 1 de 0 à 2000m, par 0.5 de 3000 à 13000m puis par 0.75 au dessus de 14000m), profil de couche limite (3) (multiplié par 2 de 0 à 1000 m, par 0.1 de 2000 à 13000 m et par 0.05 au dessus).

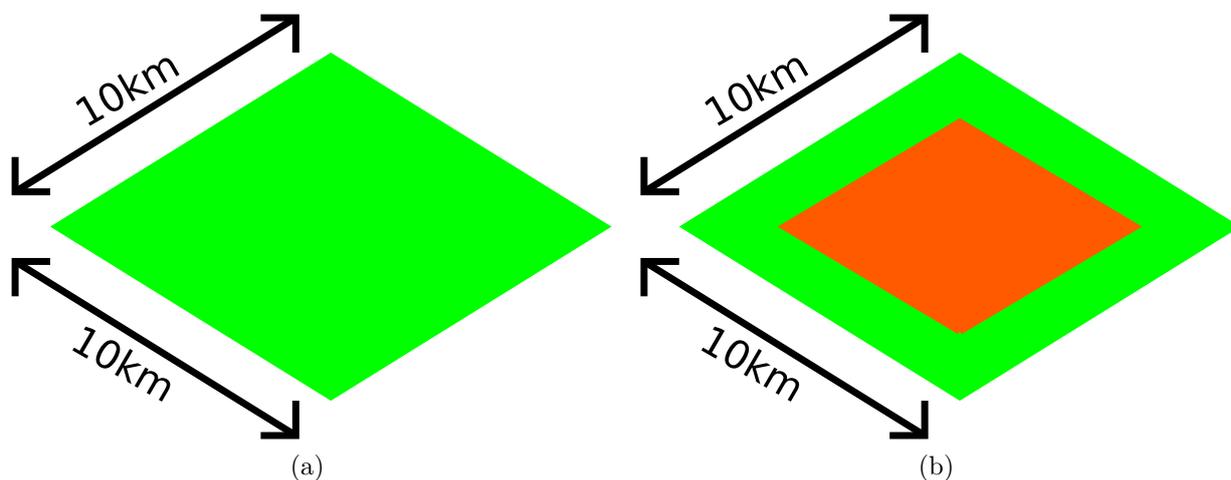


FIGURE 4.4 – (a) Patch d'émissions biogéniques (vert) et (b) anthropiques (rouge)

pour NO, l'isoprène (ISOP dans le mécanisme chimique) et les monoterpènes (représentés par BIOL et BIOH dans ReLACS3). Pour ces molécules, une gaussienne a été appliquée pour représenter l'évolution diurne  $E(t)$  de leurs émissions :

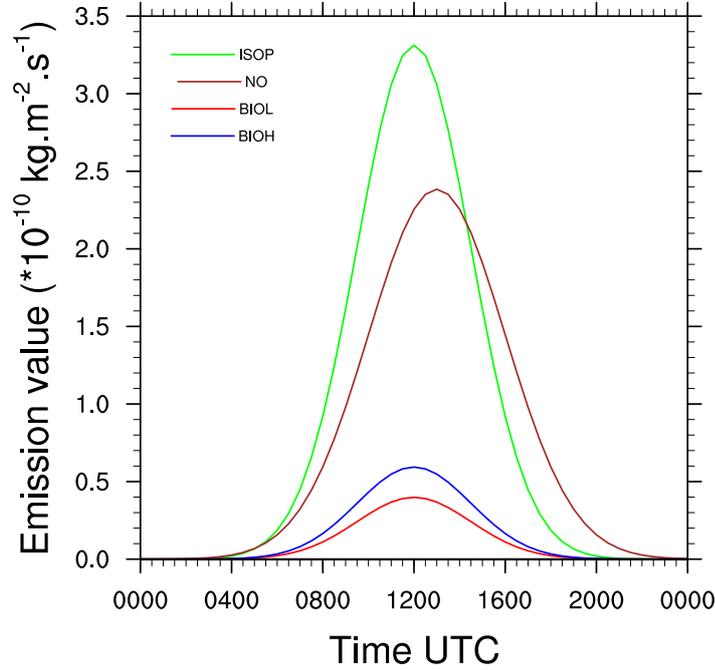


FIGURE 4.5 – Cycles diurnes des émissions d’isoprène (vert), de NO (marron) et des monoterpènes (rouge et bleu) pour les émissions biogéniques

$$E(t) = E_0 * \frac{1}{\sigma * \sqrt{2\pi}} * e^{-\frac{(t-\mu)^2}{2*\sigma^2}} \quad (4.10)$$

Dans l’équation 4.10,  $E_0$  représente un facteur multiplicatif qui correspond à la valeur constante journalière des émissions, celle issue des inventaires par exemple. Le paramètre  $\sigma$  représente l’écart-type de la courbe gaussienne servant à déduire la largeur de la courbe. Le paramètre  $\mu$  est l’espérance mathématique et correspond à l’abscisse du maximum de la courbe gaussienne. Pour NO, le pic d’émission a été placé à 1300 UTC et l’écart-type de la distribution gaussienne est de 3 heures (Figure 4.5). Ces paramètres ont été choisis pour approximer le maximum de température du sol car Mamtimin et al. (2016) et Yienger and Levy (1995) ont trouvé que les émissions de  $\text{NO}_x$  par les sols étaient corrélées à la température de surface du sol. Le maximum des émissions d’isoprène et des monoterpènes est fixé à 1200 UTC et l’écart-type est de 2,5 heures, ceci afin de reproduire l’évolution diurne de rayonnement solaire atteignant la surface. En effet, Guenther et al.

(2006) avaient montré que les émissions d’isoprène suivaient les évolutions du rayonnement photo-synthétiquement actif (Photosynthetically Active Radiation en anglais). Enfin, il a été vérifié que les quantités totales sur une journée d’isoprène et de monoterpènes injectées dans le modèle étaient égales à celles introduites par l’émission constante de MEGAN-MACC.

Les émissions anthropiques proviennent de l’inventaire de Junker and Lioussé (2008) et correspondent à des valeurs d’émissions pour l’ensemble de la population du Bénin. Grâce au nombre d’habitants de Cotonou, un rapport de proportionnalité a été appliqué pour déduire les émissions de la ville (Tableau 4.3). Ces données d’émissions regroupant quatre catégories de composés (CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> et NMVOC), il a été nécessaire d’appliquer des valeurs de spéciation pour les NMVOC afin de détailler les composés constituant cette catégorie. La procédure d’agrégation de Middleton et al. (1990) a été utilisée pour identifier les espèces du mécanisme chimique du modèle qui étaient concernées. Les émissions anthropiques sont appliquées dans un carré au centre du domaine (Figure 4.4b), de telle sorte que l’aire de la zone d’émissions anthropiques soit égale à celle du reste du domaine, correspondant aux émissions biogéniques définies précédemment.

#### 4.3.4 Analyse de la simulation LES

**Structure verticale** L’évolution diurne de la hauteur de couche limite est analysée grâce à deux méthodes distinctes (Figure 4.6a). La première procédure est celle du calcul de la hauteur de couche limite par la méthode bulk-Richardson étudiée par Zhang et al. (2014), basée sur la stabilité de l’atmosphère. La hauteur de couche limite est définie comme une valeur seuil ( $\geq 0.25$ ) pour le nombre de Richardson bulk  $Ri_b$ , calculé pour une hauteur  $z$  donnée grâce à la température potentielle virtuelle  $\theta_v$  et la vitesse du vent  $u^2 + v^2$  à cette altitude et à la surface ( $z = 0$ ) :

$$Ri_b(z) = \frac{\left(\frac{g}{\theta_{v0}}\right) * (\theta_{vz} - \theta_{v0}) * z}{u_z^2 + v_z^2} \quad (4.11)$$

Le cycle diurne est clairement simulé avec une hauteur maximale de 600m à 1400 UTC et un minimum durant la nuit (Figure 4.6a, courbe rouge). La hauteur calculée est cohérente avec celle déduite des observations de sites de mesures en Afrique de l’Ouest étudiés par Gounou et al. (2012). Dans leur travail, la hauteur de couche limite est dérivée de radiosondages en comparant la température potentielle virtuelle à un niveau donné avec la valeur moyennée depuis la surface. Le modèle a des difficultés à reproduire la couche

NO	30	<b><math>2.23 * 10^{-11}</math></b>	$5.68 * 10^{-10}$
NO <sub>2</sub>	46	-	$2.44 * 10^{-10}$
CO	28	$2.13 * 10^{-11}$	$2.43 * 10^{-08}$
ETHE	28	$7.72 * 10^{-12}$	$8.06 * 10^{-10}$
OLEL	70	$3.26 * 10^{-12}$	$8.68 * 10^{-10}$
OLEH	126	$4.20 * 10^{-14}$	$1.91 * 10^{-11}$
ALKL	72	$2.72 * 10^{-14}$	$3.92 * 10^{-10}$
ALKM	128	$6.13 * 10^{-15}$	$1.31 * 10^{-10}$
ALKH	226	$8.76 * 10^{-16}$	$2.16 * 10^{-11}$
AROH	134	$2.75 * 10^{-13}$	$2.95 * 10^{-10}$
AROL	120	-	$1.98 * 10^{-10}$
AROO	122	-	$8.94 * 10^{-11}$
ARAC+	136	-	$1.32 * 10^{-11}$
ARAL	120	-	$3.81 * 10^{-11}$
ALD2	86	$2.99 * 10^{-12}$	$2.41 * 10^{-10}$
HCHO	30	$8.32 * 10^{-13}$	$8.39 * 10^{-11}$
ACID	74	-	$1.12 * 10^{-10}$
ORA1	46	$6.24 * 10^{-13}$	$5.75 * 10^{-10}$
ORA2	60	$6.24 * 10^{-13}$	$6.01 * 10^{-10}$
KETL	86	$6.80 * 10^{-13}$	$8.04 * 10^{-12}$
KETH	114	$2.51 * 10^{-14}$	$4.14 * 10^{-13}$
MEOH	32	$3.61 * 10^{-11}$	$2.64 * 10^{-11}$
ETOH	46	$2.15 * 10^{-12}$	$2.95 * 10^{-10}$
ALCH	102	-	$1.45 * 10^{-10}$
ISOP	68	<b><math>2.76 * 10^{-10}</math></b>	-
BIOL	154	<b><math>3.29 * 10^{-11}</math></b>	-
BIOH	88	<b><math>4.94 * 10^{-11}</math></b>	-
SO <sub>2</sub>	64	-	$1.60 * 10^{-10}$
NH <sub>3</sub>	17	-	$6.02 * 10^{-11}$
MTBE	88	-	$2.30 * 10^{-10}$

TABLE 4.3 – Émissions pour les cas biogénique et anthropique ( $kg.m^2.s^{-1}$ ). Les cycles diurnes des émissions de composés dont le nom est gras sont représentées par des gaussiennes.

limite nocturne observée peu profonde de 100 m de hauteur qu'il tend à sous-estimer. D'après [Couvreux et al. \(2014\)](#), la faible valeur de hauteur de couche limite nocturne est expliquée par la forte stratification simulée de l'atmosphère. Ce premier diagnostic ne prend cependant pas en compte l'effet de la couche nuageuse sur la couche limite puisque seule la couche sèche est représentée par le calcul.

La seconde méthode correspond à celle de [Vilà-Guerau de Arellano et al. \(2005\)](#) qui ont déterminé la hauteur de couche limite grâce à l'utilisation d'un traceur passif. Plus précisément, elle est calculée comme étant l'altitude à partir de laquelle la concentration du traceur atteint 0.5 % de sa valeur à la surface. Comme suggéré par [Kim et al. \(2012\)](#), cette méthode est utile lorsqu'il s'agit d'étudier l'impact de couches nuageuses sur la couche

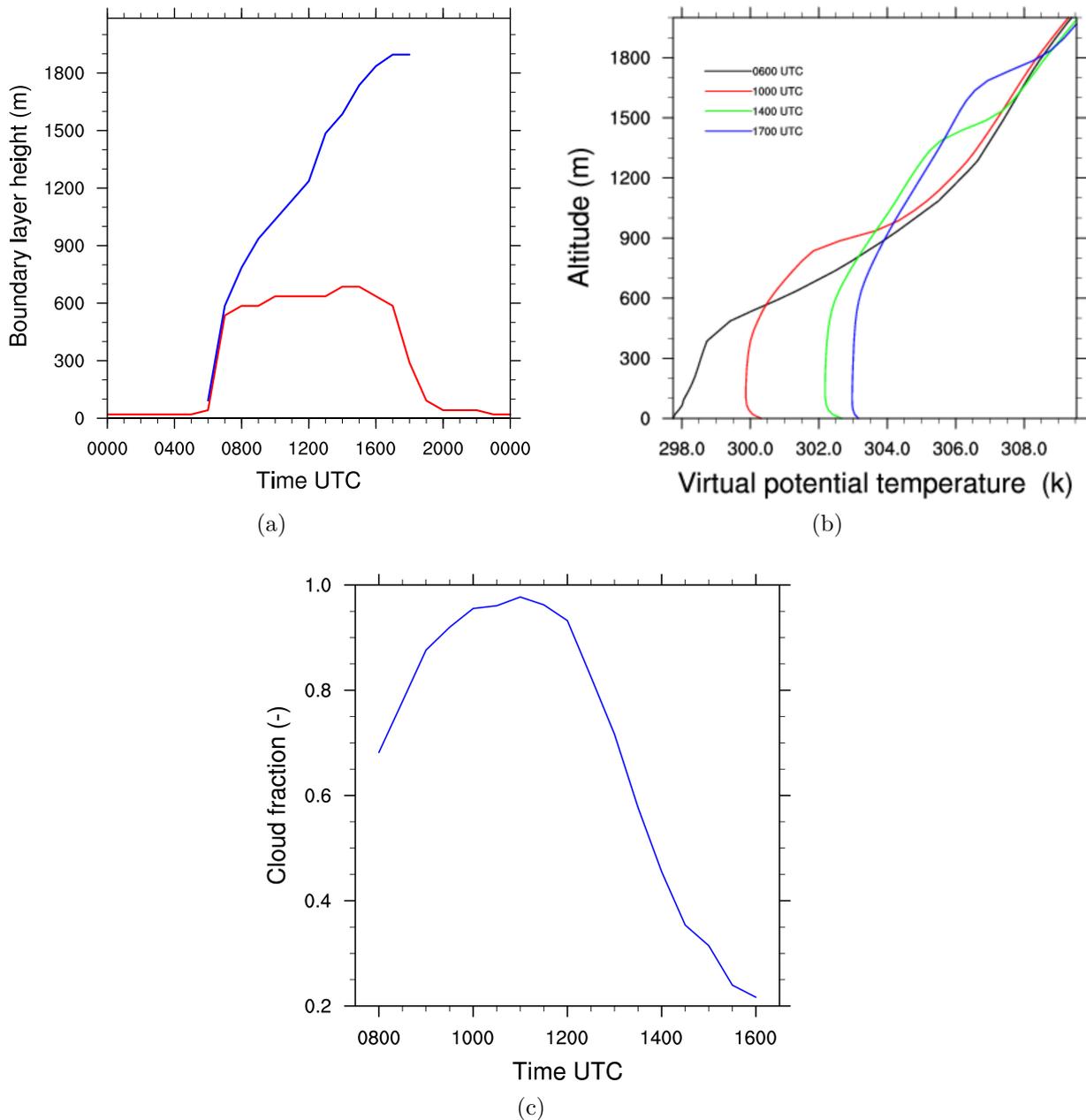


FIGURE 4.6 – (a) Évolution diurne de la hauteur de couche limite calculée grâce à la méthode bulk-Richardson (rouge) et à la méthode du traceur (bleu). (b) Profils verticaux de température potentielle virtuelle simulée à 0600 (noir), 1000 (rouge), 1400 (vert) et 1700 UTC (bleu). (c) Évolution temporelle de la couverture nuageuse simulée

limite. Comme ce calcul est basé sur les concentrations du traceur passif, le diagnostic n'est valable que lorsque le traceur est émis dans la simulation, soit de 0600 à 1800 UTC. Ce diagnostic prend en compte l'agrandissement de la couche limite par le développement de nuages cumulus (Figure 4.6a, courbe bleue) et sera utilisé dans la suite de cette étude

pour marquer la hauteur de couche limite. La simulation s'arrêtant à 1800 UTC, la baisse de hauteur de couche limite lors de la transition de fin d'après-midi n'est pas représentée ici.

L'amplitude de la gamme de température potentielle virtuelle simulée (Figure 4.6b) est légèrement surestimée par rapport aux observations, comme discuté par [Couvreux et al. \(2014\)](#). Les couches sèches et nuageuses sont identifiées par des inflexions sur ces profils. La première inflexion varie d'une hauteur de 400 m à 0600 UTC jusqu'à 600 m à 1700 UTC et correspond à une zone d'inversion entre la couche bien mélangée en contact avec la surface et la couche nuageuse au-dessus. Cette dernière est délimitée par le sommet de la couche limite identifié comme la seconde inflexion sur les profils de température potentielle virtuelle.

La couverture nuageuse en Afrique de l'Ouest est une caractéristique importante de la mousson africaine mais est mal représentée dans les modèles globaux et régionaux ([Hannak et al., 2017](#)). Cela se traduit par une représentation insuffisante du nombre de nuages et un trop grand rayonnement solaire incident à la surface. Ainsi, les cycles diurnes de température et d'humidité sont surestimés sur cette région. Les stratus nocturnes de basses couches ont été étudiés durant la période de mousson à Parakou (Bénin) par [Schrage et al. \(2007\)](#) à l'aide de radiosondages. Les auteurs ont trouvé que les processus turbulents étaient à l'œuvre lors de nuits nuageuses tandis que les nuits claires étaient associées à une inversion nocturne favorisant le découplage de la surface et de la basse atmosphère. [Schrage and Fink \(2012a\)](#) ont étudié la formation de nuages nocturnes et ont émis l'hypothèse que la présence d'un jet nocturne de basse couche induit un cisaillement de vent qui entraîne un mélange vertical d'humidité accumulée en surface. Cela conduit à la formation de couverture nuageuse qui peut persister jusque dans l'après-midi ([Schrage et al., 2007](#); [Schrage and Fink, 2012a](#)). Ce phénomène est reproduit dans la simulation car les stratus de basses couches occupent une grande partie du domaine à 500 m d'altitude à 0600 UTC (Figures 4.7a et 4.7c). Ce plafond nuageux se fragmente durant l'après-midi et les cumulus simulés sont moins uniformes mais à plus haute altitude (Figures 4.7b et 4.7d).

Les thermiques sèches se développent dès le matin avec une hauteur maximale définie par la zone d'inversion de température. Certaines parviennent à dépasser l'inversion (Figure 4.7) et des nuages se développent au sommet de ces ascendances. La figure 4.8a montre les profils verticaux de l'aire occupée par les thermiques et la figure 4.8b les profils verticaux du nombre de cellules identifiées en tant que thermiques. Les profils de l'aire occupée par les thermiques (Figure 4.8a) sont marqués par trois maxima à différentes

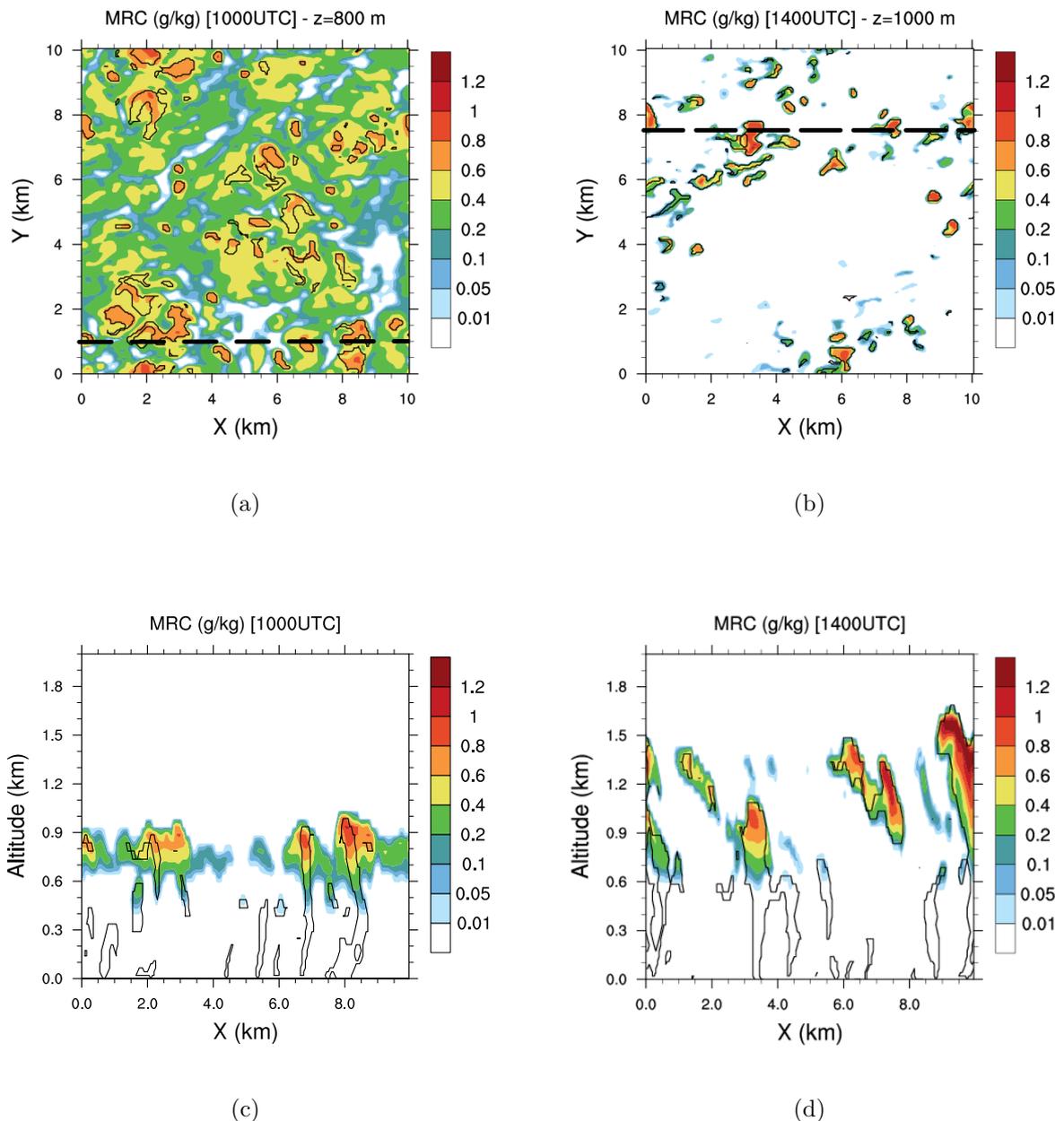


FIGURE 4.7 – (a) Coupes horizontales de rapport de mélange d’eau nuageuse à 1000 UTC et à 800 m d’altitude , et (b) à 1400 UTC et 1000 m d’altitude. Les lignes en tirets noirs représentent les positions des coupes verticales à (c) 1000 UTC et  $y = 1$  km et (d) à 1400 UTC et  $y = 7.5$  km. Les isolignes noires représentent les thermiques identifiés par le conditional sampling.

altitudes. Le maximum localisé aux plus hautes altitudes correspond au sommet de la couche limite, tandis que le maximum situé dans les bas niveaux de la couche limite représente l’initiation des thermiques au dessus de la couche de surface. Ce maximum est

également présent sur les profils verticaux du nombre de cellules identifiées comme thermiques. La zone d'inversion de température est identifiable par des maxima locaux sur les profils verticaux de l'aire occupée par les thermiques (Figure 4.8a) et du nombre de cellules identifiées comme thermiques (Figure 4.8b). L'altitude de cette zone est cependant variable au cours de la simulation mais se stabilise entre 500 et 600 m d'altitude durant le début d'après-midi. Elle correspond à une zone privilégiée pour le détraînement d'air transporté par les ascendances.

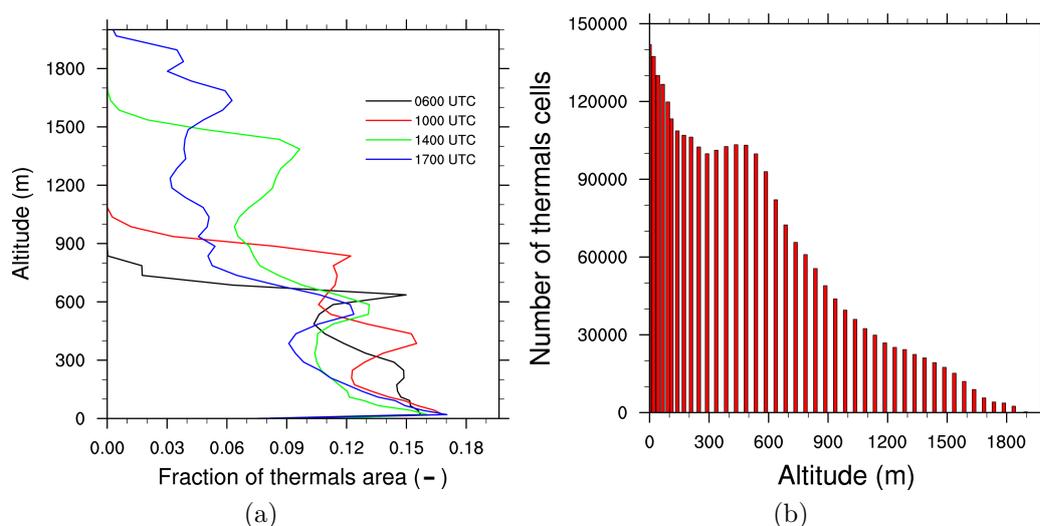


FIGURE 4.8 – (a) Profils verticaux de l'aire occupée par les thermiques (a) à 0600 (noir), 1000 (rouge), 1400 (vert) et 1700 UTC (bleu). (b) Nombre de cellules occupées par les thermiques suivant la verticale intégrée de 0600 à 1700 UTC lors du troisième jour de simulation.

**Composition atmosphérique** La figure 4.9 montre des cycles diurnes typiques obtenus pour l'isoprène et le radical OH pour les cas biogénique et anthropique, où ces composés ont un rapport de mélange maximal aux alentours de midi. Pour le cas biogénique (Figures 4.9a et 4.9b), les rapports de mélanges de l'isoprène moyennés entre la surface et 600 m d'altitude ont une valeur maximum proche de 1 ppbv à 1200 UTC, heure à laquelle les émissions d'isoprène sont maximales. Ces concentrations sont comparables à des mesures réalisées pendant AMMA et étudiées par Saxton et al. (2007) qui ont trouvé une concentration maximale de 1,5 ppbv sur le cycle diurne composite de l'isoprène. Les rapports de mélange de l'ozone de 18 ppbv dans le cas biogénique n'ont pas de grande variabilité jusqu'à 1800 UTC et sont plus faibles que les observations collectées durant AMMA sur des zones forestières (Tableau 4.4) qui varient entre 22 et 30 ppbv. Les  $\text{NO}_x$  ont des rapports de mélange de l'ordre de 0.2 ppbv à la mi-journée (Figure 4.9b) et sont

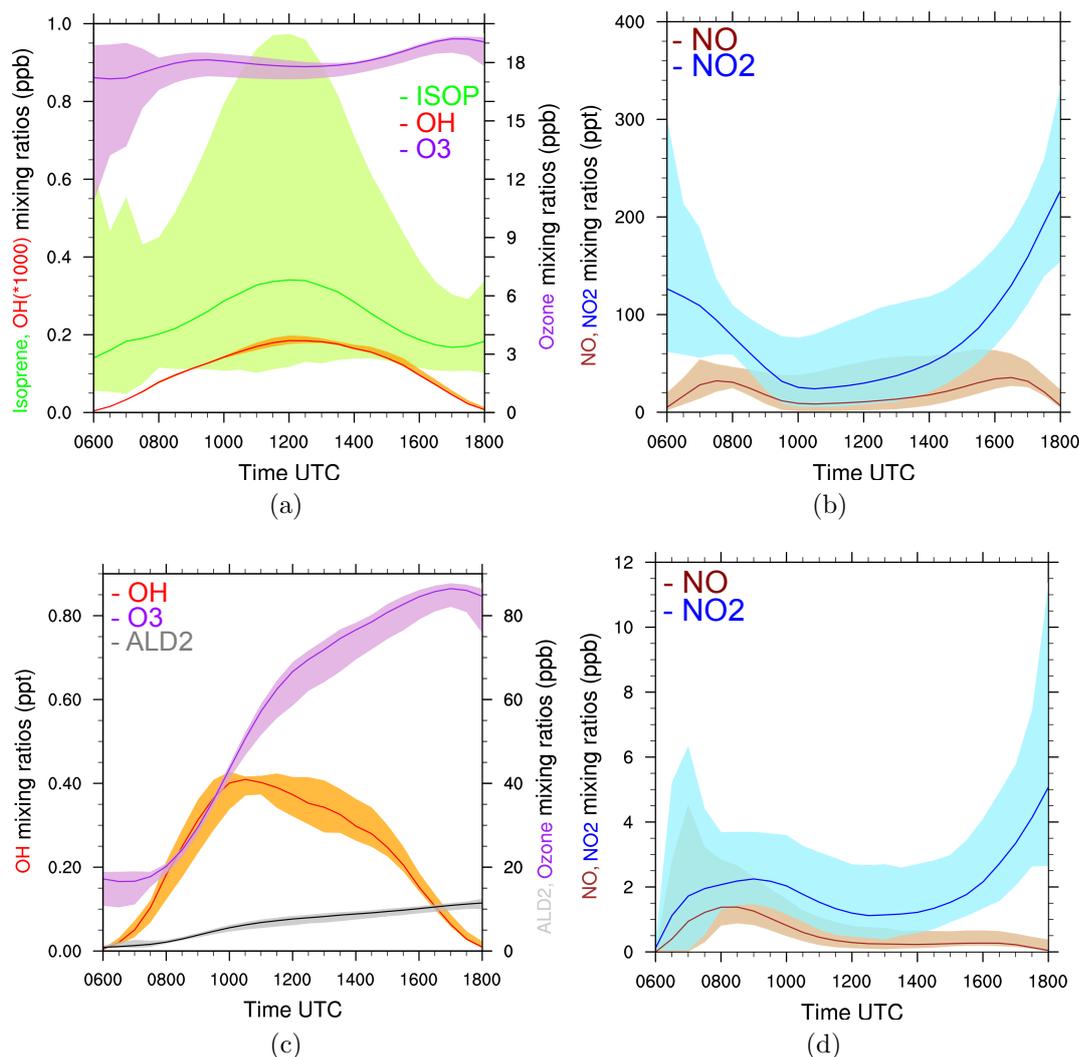


FIGURE 4.9 – (a)-(c) Cycles diurnes des concentrations simulées d’isoprène (vert), de OH (rouge), d’ozone (violet), de ALD2 (noir) et (b)-(d) de NO (marron) et NO<sub>2</sub> (bleu). (a)-(b) pour la simulation biogénique, (c)-(d) pour la simulation anthropique. Les lignes correspondent au rapport de mélange moyen entre la surface et 600 m d’altitude, et les zones colorées définissent le minimum et le maximum des profils verticaux moyennés sur le domaine de la surface à 600 m d’altitude.

en accord avec les études de [Delon et al. \(2010\)](#) et [Reeves et al. \(2010\)](#) basées sur des observations AMMA, où des concentrations moyennes de 0.1 ppbv ont été mesurées. Le radical OH varie entre 0 et 0.18 pptv de rapports de mélange, ce qui est comparable avec la gamme de mesures en Afrique de l’Ouest qui s’étale de 0.05 à 0.15 pptv (Tableau 4.4).

Le régime chimique simulé dans l’environnement anthropique (Figures 4.9c et 4.9d) est caractérisé par de fortes émissions de NO<sub>x</sub> près de quarante fois supérieures lors du maximum du cycle diurne d’émissions de NO<sub>x</sub> à 1300 UTC. Les rapports de mélange

Espèces chimiques	Rapport de mélange	Altitude	Zone	Références	Commentaire
O <sub>3</sub>	24 ppbv	500 m	10°N	<a href="#">Commane et al. (2010)</a>	1340 UTC - 17/08
	25 ppbv	<900 hPa	10°N	<a href="#">Reeves et al. (2010)</a>	Valeur moyenne (20/07 - 21/08)
	25-30 ppbv	300 - 1700 m	12-13°N	<a href="#">Borbon et al. (2012)</a>	0800 -1800 UTC
	22 ppbv	<700 m	7.2-13.1°N	<a href="#">Murphy et al. (2010)</a>	Valeur moyenne (17/07 - 17/08)
Isoprene	1.2 ppbv	<700 m	10°N	<a href="#">Ferreira et al. (2010)</a>	1345 UTC - 17/08
	0.604 ppbv	<700 m	7.2-13.1°N	<a href="#">Murphy et al. (2010)</a>	Valeur moyenne (17/07 - 17/08)
	1 - 1.5 ppbv	400 -1450 m	10°N		1200 UTC - 17/08
	0.2-1.5 ppbv	Surface	9.42°N ;1,44°E	<a href="#">Saxton et al. (2007)</a>	Cycle diurne composite (07/06 - 13/06)
OH	0.05 - 0.15 pptv	500 m	10°N	<a href="#">Commane et al. (2010)</a>	1345 UTC - 17/08
NO <sub>x</sub>	0.2 ppbv	<900 hPa	10°N	<a href="#">Reeves et al. (2010)</a>	Valeur médiane (20/07 - 21/08)
	0.1 ppbv	<700 m	9°N	<a href="#">Delon et al. (2010)</a>	Valeur moyenne (05/08 - 17/08)
HCHO	1.1 ppbv	<900 hPa	10°N	<a href="#">Reeves et al. (2010)</a>	Valeur médiane (20/07 - 21/08)
O <sub>3</sub>	40 ppbv	<2km	Cotonou	<a href="#">Ancellet et al. (2009)</a>	Vol du 08/19
	26 ppbv	<700m	Lagos	<a href="#">Murphy et al. (2010)</a>	Vol B229 - Valeur moyenne (17/07 - 17/08)
	31 ppbv		Niamey		
	24-30 ppbv	0-2 km	Cotonou	<a href="#">Thouret et al. (2009)</a>	Valeur moyenne (août 06)
NO <sub>x</sub>	1 ppbv	<2km	Cotonou	<a href="#">Ancellet et al. (2009)</a>	Vol du 08/19
OH	0-0.5 pptv	500m	Lagos	<a href="#">Commane et al. (2010)</a>	Vol B229
HCHO	1.3 ppbv	<900 hPa	7°N	<a href="#">Reeves et al. (2010)</a>	Valeur médiane (20/07 - 21/08)

TABLE 4.4 – Mesures effectuées pendant la campagne AMMA au dessus de forêts (partie supérieure) et au dessus de zones urbaines (partie inférieure). La dernière colonne renseigne sur le type de données ainsi que sur la localisation.

moyens de NO<sub>x</sub> sont de 1,5 ppbv à 1200 UTC et sont en accord avec la valeur moyenne de 1 ppbv mesurée durant un vol sur Cotonou pendant la campagne AMMA (Tableau 4.4). Les grandes quantités de NO et NO<sub>2</sub> dans cette simulation s'accompagnent de formations importantes d'oxydants. Ainsi, la concentration de OH varie entre 0 et 0.4 pptv dans cet environnement anthropique, soit des variations comprises dans les mesures réalisées sur Lagos variant de 0 à 0.5 pptv et étudiées par [Commane et al. \(2010\)](#). Ce régime chimique est très favorable à la production d'ozone qui passe d'un rapport de mélange moyen de 17 ppbv le matin à 82 ppbv dans l'après-midi. Cependant, il semble relativement homogène dans les premières centaines de mètres du modèle (Figure 4.9c). Les valeurs simulées de rapports de mélange d'ozone sont supérieures à celles mesurées pendant AMMA sur plusieurs villes d'Afrique de l'Ouest, où un maximum de 40 ppbv a été mesuré au dessus de Cotonou ([Ancellet et al., 2009](#)). Les radiosondages lancés depuis Cotonou pour le mois d'août donnent une gamme de valeurs comprises entre 24 et 30 ppbv en moyenne entre 0 et 2 km d'altitude ([Thouret et al., 2009](#)). On notera également que des intrusions de

feux de biomasse d'origine sud-africaine quasi quotidiennes au mois d'août 2006 entre 3 et 5km d'altitude ont entraîné de fortes hausses de concentrations d'ozone jusqu'à 120 ppbv (Thouret et al., 2009). Les feux de biomasse n'étant pas pris en compte dans cette étude, ils ne peuvent expliquer les fortes concentrations d'ozone simulées. L'espèce ALD2 s'accumule en continu durant la simulation grâce aux émissions (4.3) et à son terme de production chimique. En moyenne, son rapport de mélange est égal à 1 ppbv le matin et atteint 11 ppbv à la fin de la simulation. Cependant, excepté pour le formaldéhyde, aucune mesure d'aldéhydes n'est disponible de la campagne AMMA en raison d'interférences durant les mesures du PTR-MS pour le rapport  $m/z=45$  attribué à l'acétaldéhyde (Murphy et al., 2010). Le formaldéhyde simulé dans le cas anthropique, non montré sur la figure 4.9c, varie entre 2 et 5 ppbv dans les premiers niveaux de la couche limite, ce qui est supérieur aux mesures en dessous de 900 hPa dont la valeur médiane est de 1.3 ppbv (Reeves et al., 2010).

Des valeurs minimales sont trouvées pour NO et NO<sub>2</sub> proche de la mi-journée dans les deux cas et s'expliquent par deux facteurs. Le premier est d'ordre dynamique et concerne la couche limite. Aux environs de la mi-journée, l'élévation de la couche limite est maximale et conduit à une dilution des composés dans un plus grand volume de mélange. Le deuxième facteur est d'origine chimique puisqu'à cette période, NO est efficacement converti en NO<sub>2</sub>. Or, les transformations chimiques de NO<sub>2</sub> en espèces réservoirs telles que les peroxy pentionyl nitrate (PAN1 dans le mécanisme chimique), peroxy acetyl nitrate (PAN2) ou HNO<sub>4</sub>, sont efficaces également. Pour illustration, l'équilibre chimique entre les espèces réservoirs et NO<sub>2</sub> représentent 2.12% de la destruction nette de NO<sub>2</sub> en moyenne à 20 m d'altitude pour le cas biogénique et 34.2% pour le cas anthropique. Par conséquent, NO<sub>2</sub> est moins disponible pour être converti en NO, d'où des rapports de mélange de NO<sub>x</sub> minimum à midi (Figures 4.9b et 4.9d).

En conclusion, la simulation LES est choisie pour cette étude car elle permet de représenter explicitement l'évolution spatiale et temporelle de la turbulence. Ce cas semi-idéalisé, choisi d'après Couvreur et al. (2014), représente une situation météorologique caractérisée par le développement d'une couche limite convective et la présence de nuages. L'environnement chimique est défini par la campagne AMMA, les champs d'initialisation et de forçages grandes échelles proviennent de réanalyses réalisées durant la campagne. Les valeurs d'émissions sont caractéristiques d'un environnement biogénique d'Afrique de l'Ouest et d'une ville modérément polluée représentant Cotonou au Bénin. Les évolutions diurnes de concentrations de plusieurs composés chimiques (isoprène, OH, HO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, ozone et formaldéhyde) sont généralement en accord avec les observations collectées durant la campagne AMMA. Ces simulations serviront de cadre à l'étude de l'impact

du transport turbulent sur la réactivité chimique dans une couche limite convective au chapitre suivant.

## CHAPITRE 5

---

# Influence des thermiques sur la réactivité chimique de l'atmosphère

---

### Plan du chapitre

---

<b>5.1</b>	<b>Impact du mélange turbulent sur les réactions de OH . . . . .</b>	<b>70</b>
5.1.1	Transport vertical et temps de vie chimique . . . . .	70
5.1.2	Évolution spatio-temporelle de la ségrégation . . . . .	75
<b>5.2</b>	<b>Bilan chimique et réactivité du radical OH . . . . .</b>	<b>82</b>
5.2.1	Bilan chimique de OH dans les thermiques et dans l'environnement	82
5.2.2	Réactivité de OH au sein de la couche limite convective . . . . .	88
<b>5.3</b>	<b>Conclusions . . . . .</b>	<b>92</b>

---

L'influence de la couche limite convective sur la réactivité chimique atmosphérique est étudiée dans ce chapitre pour des environnements chimiques et dynamiques représentatifs de l'Afrique de l'Ouest. La compétition entre les processus de transport dans les thermiques et le temps de vie chimique des espèces en phase gazeuse est quantifiée au travers de simulations LES décrites au chapitre 4. L'approche choisie est de quantifier cette compétition par l'étude particulière des réactions de l'isoprène et des aldéhydes  $C>2$  avec le radical OH pour des atmosphères influencées respectivement par des émissions biogéniques et anthropiques. Les principaux résultats de ce chapitre sont repris dans la publication *LES study of the impact of moist thermals on the oxidative capacity of the atmosphere in southern West Africa* soumise au journal ACP.

## 5.1 Impact du mélange turbulent sur les réactions de OH

Le rayonnement solaire incident contrôle les réactions photochimiques et les émissions de certains composés chimiques en surface. Ainsi, l'isoprène et les monoterpènes ont des émissions dépendantes du flux solaire incident, de la température et du taux de  $CO_2$  présent dans l'atmosphère (Guenther et al., 1995). Les émissions biogéniques du monoxyde d'azote varient en fonction de la température du sol et donc de la quantité d'énergie reçue (Yienger and Levy, 1995). De même, l'évolution diurne de la dynamique d'une couche limite convective est fonction des flux de chaleur latent et sensible en surface et donc du rayonnement solaire incident. L'étude de l'impact du transport turbulent sur la chimie est en conséquence liée à la combinaison de plusieurs facteurs évoluant au cours de la journée. Pour étudier ces processus, l'évolution spatio-temporelle de la distribution des composés chimiques et de la ségrégation en résultant est étudiée pour les deux simulations.

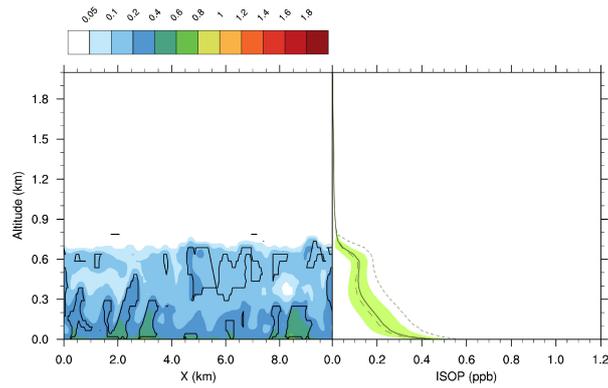
### 5.1.1 Transport vertical et temps de vie chimique

L'isoprène est un composé très réactif, en particulier envers le radical OH, et est rapidement consommé dans la couche limite. Son temps de vie chimique simulé  $\tau_{ch}$  à 1200 UTC dans le cas biogénique est environ de 30 min. C'est équivalent, rapporté au temps caractéristique de la turbulence de  $\tau_{turb}$  de 20 min, à un nombre de Damköhler proche de 1 (Table 5.1). Cela indique que les deux temps caractéristiques sont comparables et donc que les réactions chimiques de l'isoprène ainsi que son mélange par la turbulence sont des processus en compétition.

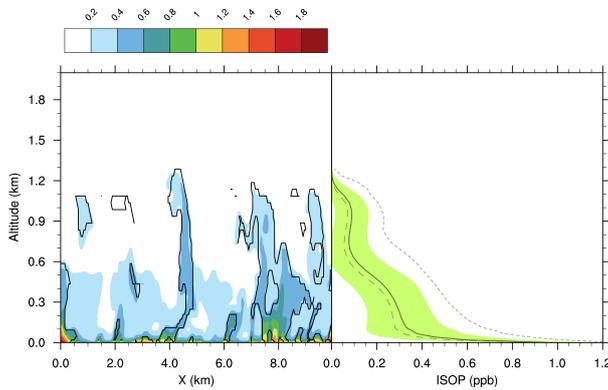
	Nombre de Damkhöler (-)	
	Cas biogénique	Cas anthropique
OH	4402.7	12002.5
HO <sub>2</sub>	50.4	137.5
ISOP	0.54	1.08
ALD2	0.086	0.17

TABLE 5.1 – Nombre de Damköhler moyenné sur les 600 premiers mètres à 1200 UTC pour les cas biogénique et anthropique, calculé en considérant  $\tau_{turb} \approx 20$  min.

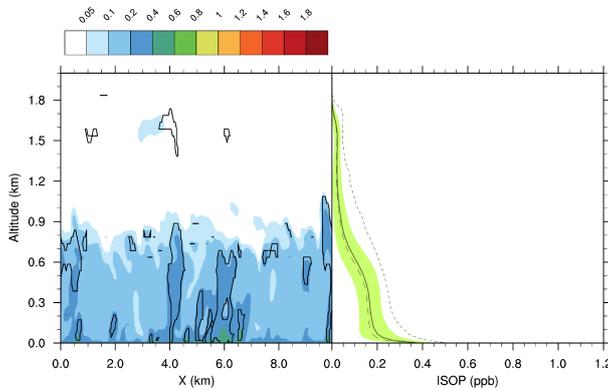
Après avoir été émis en surface, l'isoprène est transporté par les thermiques (Figure 5.1). Son transport et son court temps de vie sont illustrés par les gradients horizontaux de concentration entre les ascendances et l'environnement. Les gradients verticaux montrent la consommation d'isoprène à l'intérieur des ascendances. Les profils verticaux de concentrations d'isoprène moyennées sur le domaine ont des valeurs maximales près de la surface et sont généralement décroissants avec l'altitude (Figure 5.1). Quelque soit l'heure considérée, les zones sans thermiques correspondent à de faibles rapports de mélange tandis que les concentrations maximales se rencontrent dans les thermiques. En raison de la fraction du domaine occupée par les thermiques de l'ordre de 15%, les profils moyens sont souvent proches de ceux correspondant aux zones sans thermiques. A 0800 UTC, les émissions d'isoprène sont relativement faibles et les thermiques atteignent seulement l'altitude de 600 m. En conséquence, les concentrations d'isoprène moyennes ne dépassent pas 0.4 ppbv en surface et le transport vertical est limité. A 1200 UTC, les émissions sont proches du maximum et les concentrations en surface atteignent 1.8 ppbv. Deux régions de forts gradients sont visibles à 600 et 1100 m représentant les limites spatiales de la structure à deux couches discutées dans la section précédente. Puis, à 1600 UTC, les émissions sont à nouveau d'intensité modérée, l'isoprène est peu concentré en couche limite où le maximum est de 0.3 ppbv en surface. Il est toutefois efficacement transporté par les thermiques jusqu'à une altitude de 1700 m. Dans le cadre de la simulation biogénique, le radical OH a un très court temps de vie d'environ 0.2 sec à 1200 UTC et atteint rapidement l'équilibre avec son environnement. C'est un composé peu influencé par le mélange turbulent comme illustré par son grand nombre de Damköhler très supérieur à 1 (Table 5.1). En conséquence, le radical OH a des rapports de mélange presque homogènes en-dessous de 600 m (Figure 5.2). A 0800 UTC, les disparités entre thermiques et environnement sont inexistantes, le radical OH est mélangé de manière homogène dans la couche limite. A 1200 UTC, la distinction est faible entre les thermiques et leur environnement et n'est possible qu'au delà de 600 m où l'air transporté par les ascendances est moins concentré que le reste du



(a) 0800 UTC



(b) 1200 UTC



(c) 1600 UTC

FIGURE 5.1 – Isoprène (ppb) pour le cas biogénique à (a) 0800, (b) 1200 et (c) 1600 UTC. Chaque figure est composée à gauche d’une coupe verticale (réalisée respectivement à  $y = 2.5, 5$  et  $9$  km) et à droite du profil vertical moyenné sur le domaine. L’aire colorée représente l’intervalle (moyenne  $\pm$  l’écart-type). La moyenne dans les thermiques correspond à la ligne pointillée et la moyenne dans le reste du domaine à la ligne en tirets.

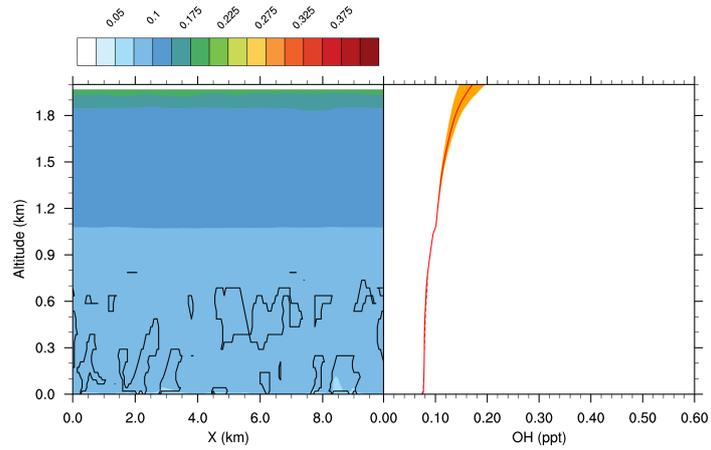
domaine, ce qui implique des anomalies négatives de concentration de OH. L’homogénéité de OH en-dessous de 600 m est illustré par le faible intervalle d’écart-type sur les profils moyens de rapports de mélange (Figure 5.2b). Une plus grande variabilité est notable sur

les profils moyens de OH de 600 m au sommet de la couche limite. Pour l'échéance de 1600 UTC, le radical OH tend à s'homogénéiser dans la couche limite et les différences entre ascendances et le reste du domaine se réduisent par rapport à 1200 UTC. Les thermiques contiennent toutefois plus de OH sur la quasi intégralité de la couche limite.

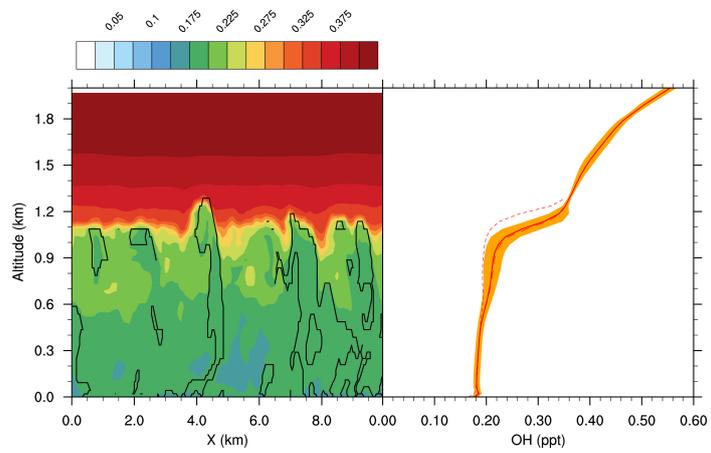
Comme le radical OH est relativement homogène sur l'ensemble de la couche limite, la réaction d'oxydation de l'isoprène par le radical OH sera la plus efficace dans les zones riches en isoprène. Cela implique que la surface et l'intérieur des thermiques sont des zones de réaction préférentielles pour l'oxydation de l'isoprène dans la couche limite convective, comme par exemple pour l'échéance de 1200 UTC montrée sur la figure 5.3.

Pour la simulation anthropique, les aldéhydes C>2 ont une source primaire et secondaire, cela signifie qu'ils sont à la fois émis et à la fois produits par des réactions chimiques. De plus, la constante de réaction entre les aldéhydes C>2 (ALD2 dans le mécanisme chimique) et le radical OH est inférieure à celle de l'oxydation de l'isoprène par OH. Par conséquent, le nombre de Damköhler de ALD2 est plus faible que celui de l'isoprène et vaut approximativement 0.17 à 1200 UTC (Table 5.1). Cela indique que le mélange turbulent est prédominant sur les réactions chimiques, résultant en un transport efficace par les thermiques (Figure 5.4). Le contraste entre l'air transporté et l'environnement est montré par les profils moyens à l'intérieur des thermiques et de l'environnement mais aussi par les valeurs de l'écart-type sur les profils moyens de rapports de mélange de ALD2 (Figure 5.4), ces disparités augmentant tout au long de la simulation. Les anomalies de concentrations de ALD2 créées par le transport turbulent sont donc positives pendant cette simulation. On retrouve sur les profils de 1200 UTC les deux zones de gradients de concentrations aussi présentes sur les profils d'isoprène à la même échéance (Figure 5.4b).

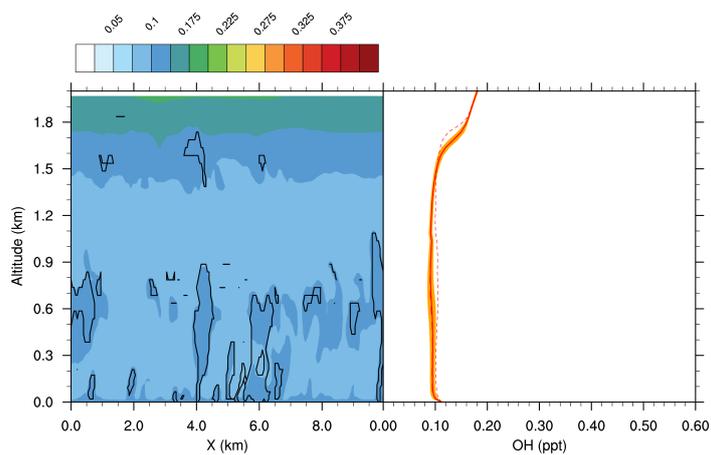
Les rapports de mélange du radical OH dans l'environnement anthropique sont presque deux fois plus importants que dans la simulation biogénique. C'est le résultat de fortes concentrations de précurseurs de HO<sub>x</sub> comme l'ozone ou les NO<sub>x</sub> dont les cycles diurnes ont été présentés dans le chapitre précédent. Il en résulte de fortes concentrations de OH et donc une atmosphère plus réactive, ainsi que des temps de vie chimiques plus courts pour les espèces dont le radical OH est le principal puits. Ce dernier a un temps de vie très court proche de 0.07 sec à 1200 UTC dans cette simulation, ce qui représente un nombre de Damköhler supérieur à 12 000. Bien que le radical OH soit très peu sensible au mélange turbulent, des disparités existent entre l'air transporté par les thermiques ou non (Figure 5.5). Les rapports de mélange sont maxima au sein des thermiques en raison du transport de précurseurs de OH, comme les NO<sub>x</sub>, et à l'équilibre chimique rapidement atteint par le radical hydroxyle. Cette variabilité est présente également sur



(a) 0800 UTC



(b) 1200 UTC



(c) 1600 UTC

FIGURE 5.2 – Identique à la figure 5.1 mais pour le radical OH (ppt) dans la simulation biogénique

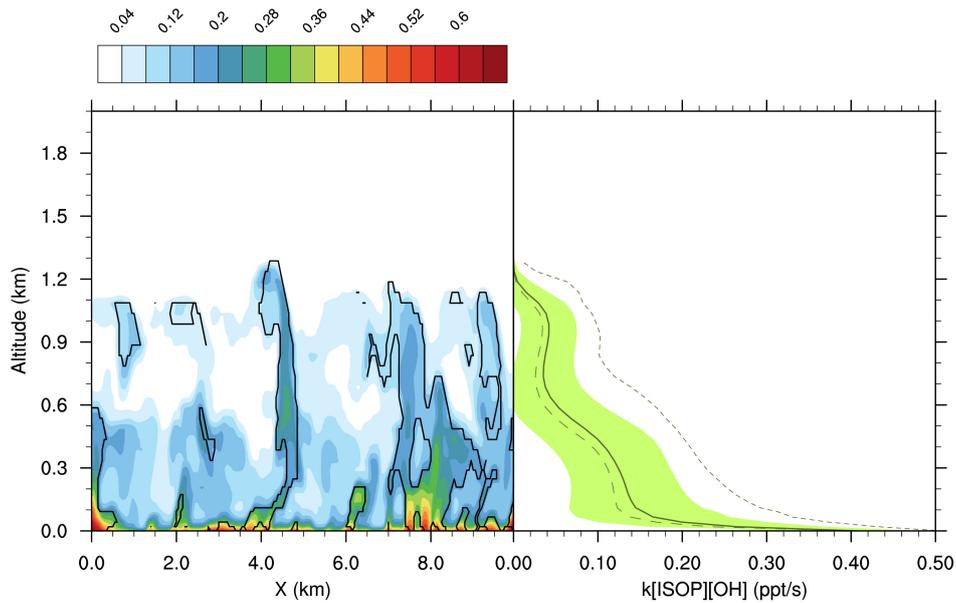


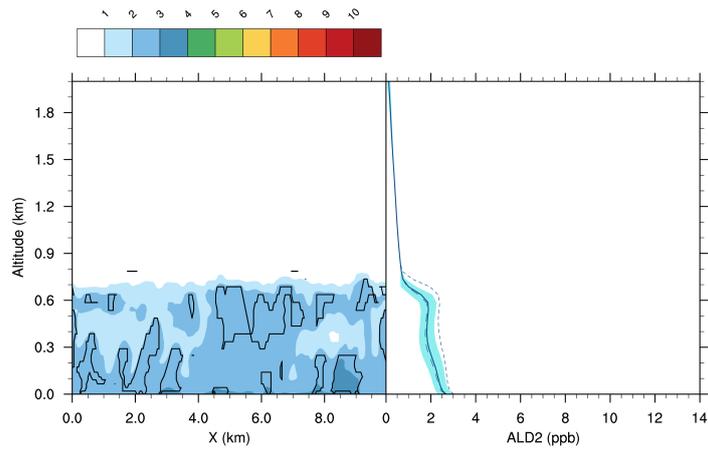
FIGURE 5.3 – Identique à la figure 5.1 mais pour le taux de réaction  $k \cdot [ISOP] \cdot [OH]$  ( $\text{ppt} \cdot \text{s}^{-1}$ ) entre l'isoprène et le radical OH dans la simulation biogénique

les profils moyens de OH (Figure 5.5) où les zones faiblement concentrées correspondent à des zones sans thermiques et les grands rapports de mélange représentent l'air transporté par la turbulence. Ces différences sont conséquentes tout au long de la simulation et sont maximales à 1200 UTC (Figure 5.5b), heure à laquelle l'activité photochimique est importante.

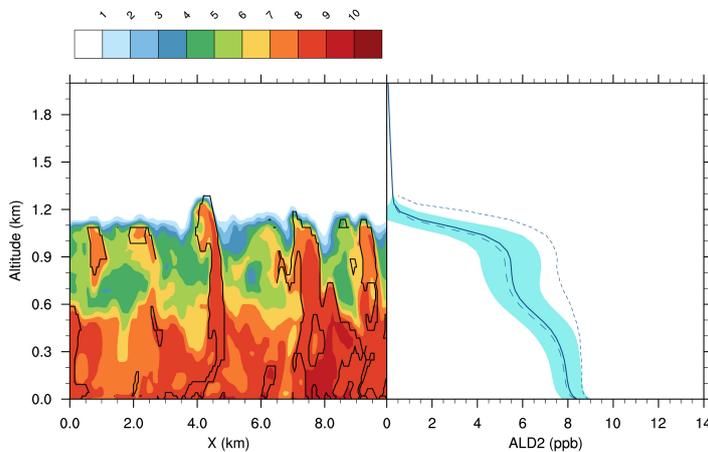
Les rapports de mélange élevés de ALD2 et du radical OH en surface et dans les thermiques impliquent que la réaction d'oxydation des aldéhydes est la plus efficace dans les thermiques et à la surface. Ce sont donc des zones de réaction privilégiées au sein de la couche limite convective, notamment à 1200 UTC (Figure 5.6).

### 5.1.2 Évolution spatio-temporelle de la ségrégation

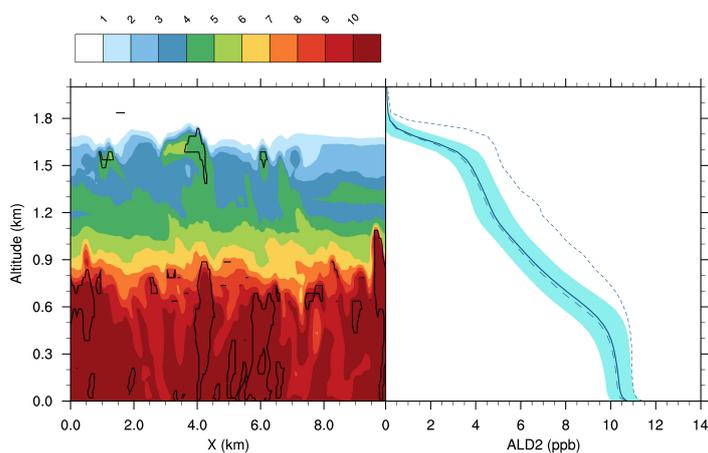
Pour rappel, l'intensité de ségrégation quantifie l'erreur faite en considérant l'atmosphère comme un réacteur homogène, c'est à dire en considérant que les temps caractéristiques de la chimie sont beaucoup plus grands que ceux associés à l'homogénéisation par la turbulence. Le calcul de la ségrégation entre des espèces chimiques induite par le transport turbulent est réalisé suivant les équations données dans le chapitre 3. Dans le cas biogénique, des valeurs négatives de ségrégation jusqu'à -30% sont simulées de 1000 à 1700 UTC au sommet de la couche limite convective (Figure 5.7). Cela implique que l'isoprène et le radical OH sont en partie séparés au voisinage de cette frontière. En d'autres



(a) 0800 UTC

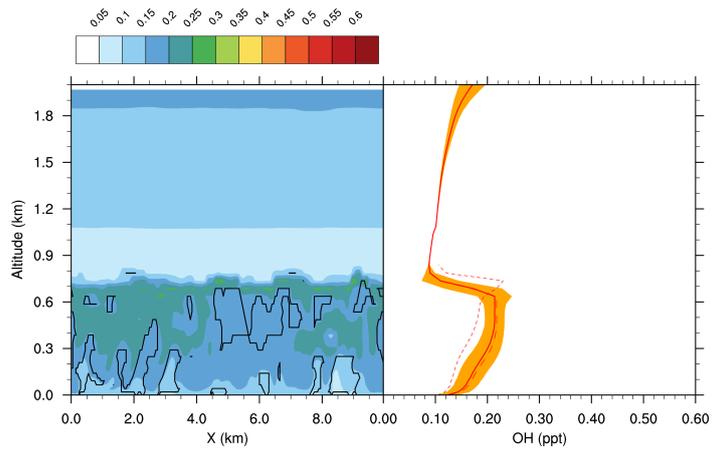


(b) 1200 UTC

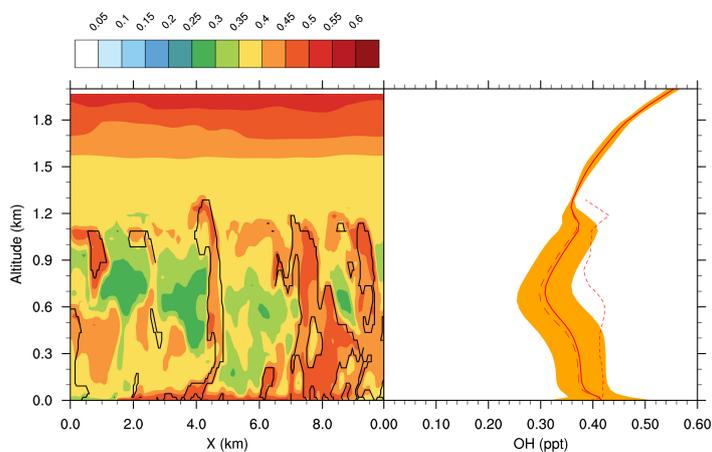


(c) 1600 UTC

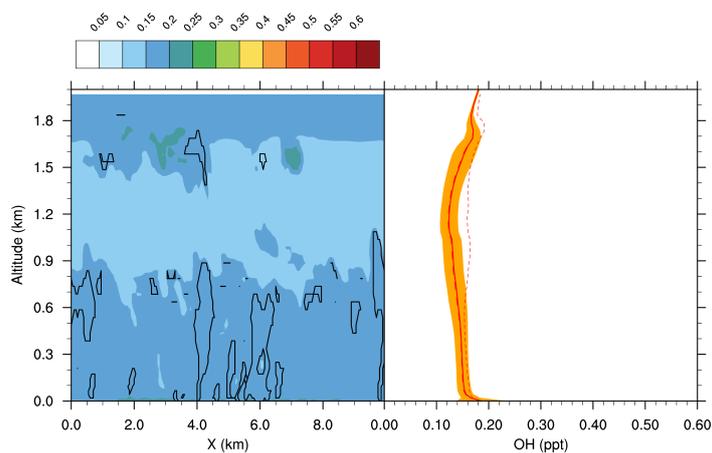
FIGURE 5.4 – Identique à la figure 5.1 mais pour l'espèce ALD2 (ppb) dans la simulation anthropique



(a) 0800 UTC



(b) 1200 UTC



(c) 1600 UTC

FIGURE 5.5 – Identique à la figure 5.1 mais pour le radical OH (ppt) dans la simulation anthropique

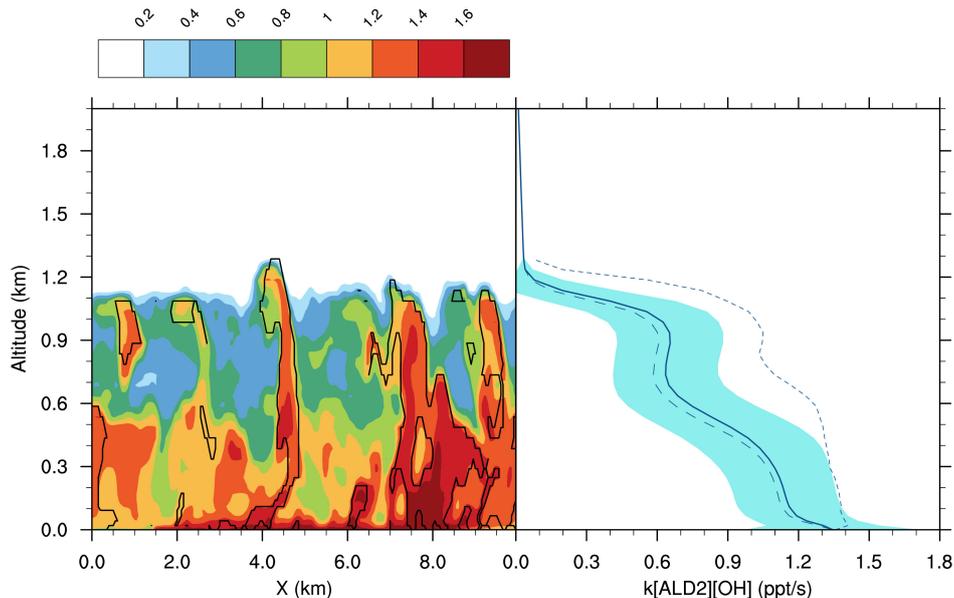


FIGURE 5.6 – Identique à la figure 5.1 mais pour le taux de réaction  $k \cdot [ALD2] \cdot [OH]$  ( $\text{ppt} \cdot \text{s}^{-1}$ ) entre ALD2 et le radical OH dans la simulation anthropique

termes, une hypothèse d’atmosphère bien mélangée conduirait à une surestimation de 30% du taux de réaction entre l’isoprène et le radical OH à la frontière entre couche limite et troposphère libre. Le signe négatif de la ségrégation correspond à des covariances d’isoprène et de OH de signes opposés (Équation 3.14), résultant de thermiques atteignant la troposphère libre plus (resp. moins) concentrées en isoprène (resp. OH) que le reste de l’environnement. Les études de [Ouwensloot et al. \(2011\)](#); [Li et al. \(2016\)](#); [Kim et al. \(2016\)](#) montrent des intensités de ségrégation de même signe entre l’isoprène et OH.

Les anomalies positives d’isoprène dans les thermiques sont importantes depuis la surface (+0.48 ppbv en moyenne à midi) jusqu’au sommet de la couche limite (+0.1 ppbv en moyenne à midi). Elles sont supposées toujours positives comme l’isoprène est émis uniformément à la surface (Figure 5.1). A l’inverse, les rapports de mélange presque constants de OH dans la couche limite convective à 1200 UTC (Figure 5.2b) laissent supposer que ses anomalies sont de faible amplitude. De plus, son court temps de vie chimique implique qu’il est rapidement en équilibre avec son environnement. Les anomalies de OH sont donc directement en lien avec les thermiques transportant de l’air provenant d’un régime chimique distinct. Ainsi, les anomalies d’isoprène sont supposées diriger l’intensité de la ségrégation tandis que celles de OH sont liées au signe de la ségrégation.

Dans un environnement biogénique caractérisé par de faibles concentrations de  $\text{NO}_x$ , [Kim et al. \(2016\)](#) ont trouvé une ségrégation négative entre l’isoprène et le radical OH variant entre -3% près de la surface et -10% au sommet de la couche nuageuse due à

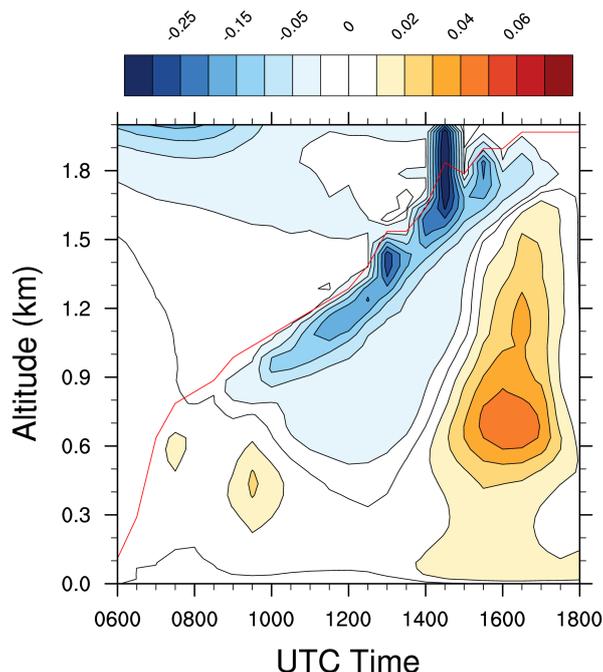


FIGURE 5.7 – Évolution diurne du coefficient de ségrégation  $I_s$  entre l'isoprène et OH dans le cas biogénique. La hauteur de couche limite est représentée en rouge et calculée à l'aide de la méthode utilisant le traceur passif.

l'augmentation des rapports de mélange de OH dans les thermiques avec l'altitude. Cela implique des anomalies de concentrations positives pour l'isoprène et négatives pour le radical OH à la frontière entre la couche limite et la troposphère libre. Ces caractéristiques sont reproduites dans cette simulation biogénique bien que des valeurs supérieures de ségrégation soient simulées (Figure 5.7).

A l'aide d'une représentation simple de la chimie, [Ouwensloot et al. \(2011\)](#) ont trouvé une valeur presque constante de -7% de ségrégation entre le radical OH et l'isoprène sur la forêt amazonienne dans la couche limite. Ceci est le résultat d'anomalies positives d'isoprène causées par le transport par les thermiques et négatives de OH dues à la consommation à l'intérieur. Au-dessus de la couche limite, ces auteurs ont calculé une ségrégation de +120%. Cette grande valeur est en lien avec de fortes anomalies pour les deux composés causées par l'initialisation à zéro de l'isoprène et des précurseurs de OH dans la troposphère libre.

Des valeurs négatives de ségrégation entre -2% et 5% dans le cœur de la couche limite ont été calculées par [Li et al. \(2016\)](#) et [Kim et al. \(2016\)](#). Pour les mêmes raisons que l'étude citée précédemment, i.e. de faibles concentrations d'isoprène et de précurseurs de OH en troposphère libre, une ségrégation positive est simulée dans la zone de transition

entre couche limite et atmosphère libre.

Des valeurs positives de ségrégation d'environ +5% sont simulées dans la simulation biogénique centrées autour de 700 m de 1400 à 1800 UTC (Figure 5.7). Dans l'après-midi, la destruction de OH ralentit, particulièrement dans les thermiques. Il en résulte des anomalies positives à l'intérieur des thermiques pour les deux composés, l'isoprène étant toujours transporté par les ascendances. Les écarts entre cette simulation et les études précédemment citées sont en partie dus à des différences de dynamique en couche limite, ce qui conduit à des différences dans les caractéristiques des structures turbulentes. De plus, utiliser un mécanisme trop simple de la chimie atmosphérique peut amener à une représentation insuffisante de la chimie complexe du radical OH, qu'il s'agisse de négliger des réactions de destruction de OH ou bien éventuellement de voies de recyclage. Kim et al. (2016) ont étudié la sensibilité de la ségrégation aux  $\text{NO}_x$  dans un environnement biogénique et ont trouvé que les impacts différaient suivant les niveaux de  $\text{NO}_x$  considérés. Selon les auteurs, la ségrégation entre l'isoprène et le radical OH est généralement négative au sein de la couche limite. Cependant, pour des concentrations de  $\text{NO}_x$  de 0.5 ppbv dans la couche nuageuse, la ségrégation entre OH et l'isoprène est positive (+10%) en raison du recyclage de OH par la réaction 3.4. Lorsque les concentrations de  $\text{NO}_x$  sont supérieures à 1 ppbv, la ségrégation est négative car le radical OH est consommé par la réaction avec  $\text{NO}_2$  (Réaction 3.9a) (Kim et al., 2016).

La ségrégation entre l'isoprène et le radical OH calculée des observations est plus élevée que celle calculée à l'aide de modèles numériques. Butler et al. (2008b) ont trouvé une valeur de ségrégation de -13% au-dessus d'une forêt au Surinam et Dlugi et al. (2010) ont calculé sur une forêt des latitudes moyennes une réduction effective de 15% de la réaction d'oxydation de l'isoprène par OH à la surface à cause du mélange incomplet. Ces valeurs sont plus élevées que celle obtenue en surface pour l'étude biogénique du présent manuscrit (Figure 5.7). Cependant, Ouwersloot et al. (2011) ont suggéré de considérer l'ensemble du volume de mélange pour comparer les résultats de simulations aux observations. Cela revient à calculer les anomalies de concentrations par rapport aux moyennes de l'ensemble de la couche limite pour déterminer la ségrégation (Équation 3.14). En calculant les anomalies par rapport aux moyennes de la couche limite, la ségrégation atteint au maximum -16% à 1300 UTC, valeur qui est plus proche des résultats déduits d'observations.

En environnement anthropique (Figure 5.8), le coefficient de ségrégation entre OH et ALD2 a des valeurs négatives jusqu'à -8% dans les 200 premiers mètres avant 0900 UTC. C'est une conséquence directe de l'introduction de la zone d'émissions anthropiques. Simultanément, en raison d'un transport concomitant de ALD2 et de précurseurs de OH,

une ségrégation positive se développe au sommet de la couche limite de 07 à 1230 UTC avec une valeur maximale de +16%, puis de 1530 à 1730 UTC. Comme ALD2 est émis en surface, ses anomalies positives à l'intérieur des thermiques sont importantes en surface (+0.5 ppbv en moyenne à 1200 UTC) et au sommet de la couche limite (+4 ppbv en moyenne à 1200 UTC). Les anomalies de OH sont par contre plus difficiles à prévoir et dépendent de l'endroit de naissance du thermique.

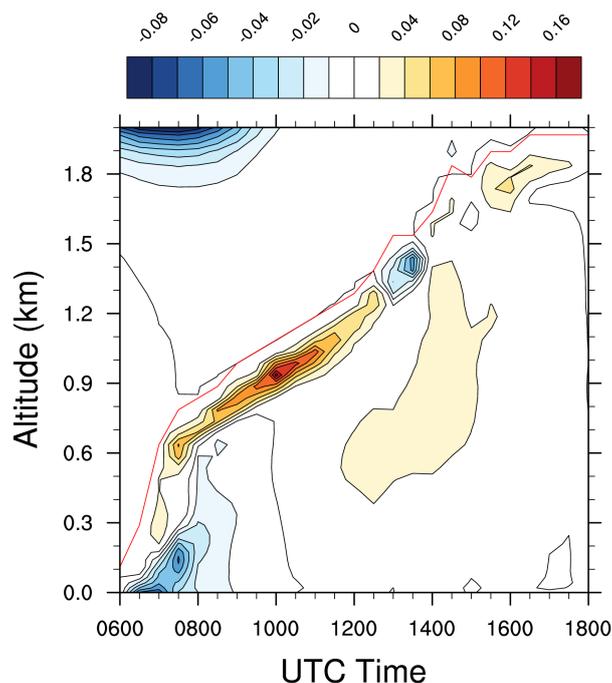


FIGURE 5.8 – Identique à la figure 5.7 pour le coefficient de ségrégation  $I_s$  entre ALD2 et OH dans le cas anthropique.

En dépit d'une ségrégation positive de +2 à 4% simulée entre 500 et 1400 m de 1130 à 1600 UTC, ALD2 et le radical OH peuvent être considérés bien mélangés dans le cœur de la couche limite. La réaction d'oxydation des aldéhydes par OH est plus efficace de +16% au sommet de la couche nuageuse du matin au début d'après-midi par rapport à l'hypothèse de mélange parfait.

Malheureusement, les aldéhydes n'ont généralement pas été étudiés lors de précédents travaux portant sur la ségrégation de composés chimiques en couche limite. A l'aide du modèle de chimie-transport CHIMERE, Auger and Legras (2007) ont calculé la ségrégation de différents composés à 250 m à 1100 UTC, notamment l'acétaldéhyde qui est inclus dans l'espèce agrégée ALD2. Les auteurs ont trouvé que la ségrégation entre OH et l'acétaldéhyde varie entre 0 et -1%. C'est comparable à la gamme de résultats trouvés dans le cas anthropique entre OH et les aldéhydes  $C>2$  à la même altitude (Figure 5.8).

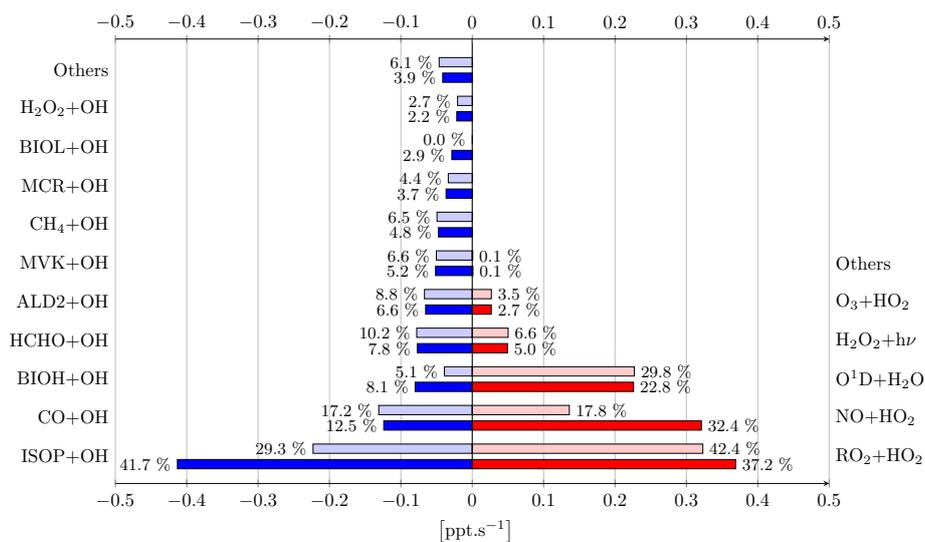
En considérant les deux simulations, la ségrégation présente des variabilités spatiales et temporelles. Les valeurs extrêmes de coefficient de ségrégation sont simulées près du sommet de la couche nuageuse à l'interface entre la couche limite et la troposphère libre. Dans les niveaux inférieurs et durant la journée, les espèces sont considérées comme bien mélangées tandis que la plus forte diminution (resp. augmentation) de la réaction d'oxydation de l'isoprène (resp. ALD2) causée par les thermiques peut atteindre -30 % (resp. +16 %) près du sommet de la couche limite.

## 5.2 Bilan chimique et réactivité du radical OH

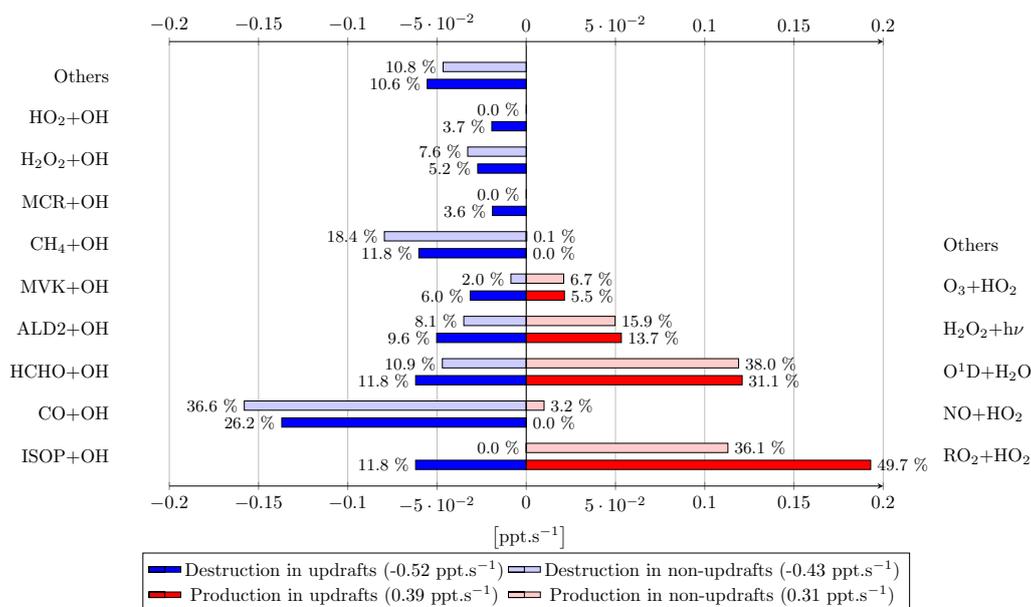
### 5.2.1 Bilan chimique de OH dans les thermiques et dans l'environnement

Pour identifier les principales sources et puits du radical OH, le bilan chimique instantané à 1200 UTC est moyenné sur l'ensemble du domaine de 10km x 10km à 20 m et à 1200 m d'altitude pour les deux environnements naturel et urbain (Figures 5.9 et 5.10). Les pourcentages indiqués se réfèrent à la fraction de la réaction considérée du total de destruction ou de production. Le bilan distingue les principales réactions de production de OH dans le schéma réactionnel utilisé. Le nombre de réactions consommant OH étant très important, seules les réactions principales sont considérées. La hauteur de 20 m correspond généralement aux hauteurs auxquelles sont implantées des systèmes de mesure de la réactivité totale de OH et permet une comparaison entre les bilans chimiques simulés ici et ceux déduits d'observations. Dresser des bilans chimiques de OH à 1200 m permet de comprendre comment les parcelles d'air ont été modifiées lors du transport par les thermiques

Dans le cas biogénique à 20 m (Figure 5.9a), la destruction du radical OH est dominée par la réaction avec l'isoprène qui représente 41.7% de la perte totale dans les thermiques, et 29.3% dans le reste du domaine. Sa production par la réaction des radicaux peroxydes avec HO<sub>2</sub> correspond à 37.2% de la production totale dans les thermiques et 42.4% dans l'environnement sans thermiques, tandis que la réaction entre NO et HO<sub>2</sub> (Réaction 3.4) produit OH à hauteur de 32.4% de la production totale dans les thermiques et 17.8% dans l'environnement. Les radicaux peroxydes réagissant avec HO<sub>2</sub> proviennent majoritairement de l'oxydation de l'isoprène et des produits de son oxydation. En raison de thermiques transportant de l'air généralement plus concentré que le reste de l'environnement pour des espèces dont le nombre de Damköhler est supérieur à l'unité, la valeur absolue de réactivité



(a) 20 m - Cas biogénique



(b) 1200 m - Cas biogénique

FIGURE 5.9 – Bilan chimique instantané du radical OH à 1200 UTC pour le cas biogénique moyenné à (a) 20 m (a) et (b) 1200 m. Les termes de destruction (resp. production) sont en rouge (resp. bleu) pour les thermiques et rouge (resp. bleu) pale pour l'environnement. La longueur des barres détermine la valeur absolue et les pourcentages la valeur relative. Le total des termes de destruction et production est donné par le nombre entre parenthèses dans la légende. Les noms des espèces chimiques sont ceux du mécanisme chimique ReLACS 3.0

de OH est supérieure dans les thermiques que dans le reste du domaine d'environ 25%.

A l'altitude de 1200 m (Figure 5.9b), les espèces réagissant majoritairement avec OH sont celles dont le temps de vie est grand comparativement au temps de transport par les thermiques. A cette altitude, seules les espèces dont le nombre de Damköhler est petit devant l'unité sont présentes en quantité suffisante pour réagir avec le radical OH. C'est par exemple le cas pour le monoxyde de carbone CO (26.2% de la destruction totale dans les thermiques et 36.6% pour l'environnement), puits majoritaire, et le méthane CH<sub>4</sub> (11.8% de la destruction totale dans les thermiques et 18.4% dans l'environnement). Les espèces ayant entre autres une source secondaire comme le formaldéhyde HCHO et les aldéhydes C>2 ALD2, c'est-à-dire étant produites par des réactions chimiques, sont également des puits importants pour OH. L'isoprène, constituant le puits majoritaire à la surface, n'est présent à cette altitude que dans les thermiques et demeure une destruction majoritaire (11.8% dans les thermiques et absent dans l'environnement).

Le terme de production par la réaction entre NO et HO<sub>2</sub>, important à 20 m, est nul dans les thermiques et relativement faible dans le reste du domaine (seulement 3.2% de la production totale). La réaction des radicaux hydroxyles RO<sub>2</sub> avec HO<sub>2</sub> est une source majeure de OH aussi bien dans les thermiques (49.7% de la production totale) que dans l'environnement (36.1%). Il existe peu de différences entre la contribution des réactions O<sup>1</sup>D + H<sub>2</sub>O et de la photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à la production de OH dans les ascendances (respectivement 31.1% et 13.7% de la production totale dans les thermiques) et dans le reste du domaine (respectivement 38.0% et 15.9%).

Sans distinction entre les régions considérées, thermiques ou environnement, la production du radical OH est inférieure à sa destruction. Cela revient à dire qu'à cette altitude et à 1200 UTC, le bilan suggère une perte nette du radical hydroxyle dans le cas biogénique. Les zones identifiées comme thermiques sont cependant plus réactives que le reste du domaine.

La contribution des COV biogéniques à la réactivité de OH a été simulée par [Li et al. \(2016\)](#) dans trois cas biogéniques distincts de la campagne DISCOVER-AQ (Deriving Information on Surface Conditions from Column and Vertically Resolved Observations Relevant to Air Quality). La réaction avec l'isoprène et les autres COV biogéniques est le principal terme de destruction de OH et représente 25 à 30% de la réactivité de OH à 0.3 km d'altitude à midi. La contribution du formaldéhyde est similaire pour cette altitude avec des rapports de mélange de formaldéhyde variant de 2 à 4.5 ppbv.

L'étude de [Yang et al. \(2016\)](#) a permis de confirmer que le budget du radical OH au-dessus de forêts était largement dominé par l'isoprène ainsi que ses produits d'oxydation.

Par exemple, au sein d'une forêt méditerranéenne, [Zannoni et al. \(2016\)](#) ont mesuré la réactivité de OH ainsi que les concentrations de composés dont les COV biogéniques. Ils ont trouvé que l'isoprène peut contribuer jusqu'à 74% de la réactivité totale de OH pendant la journée en raison de sa forte réactivité envers OH mais également de ses concentrations élevées liées aux émissions par la végétation.

La prédominance de l'isoprène dans le bilan de OH est reproduite dans la présente étude biogénique, de même que l'importance du monoxyde de carbone. Les rapports de mélange de formaldéhyde sont proches de 2 ppbv, ce qui explique qu'il ne soit pas aussi prépondérant que dans les études de [Kim et al. \(2012\)](#) et [Li et al. \(2016\)](#) sans toutefois être négligeable (Figure 5.9a).

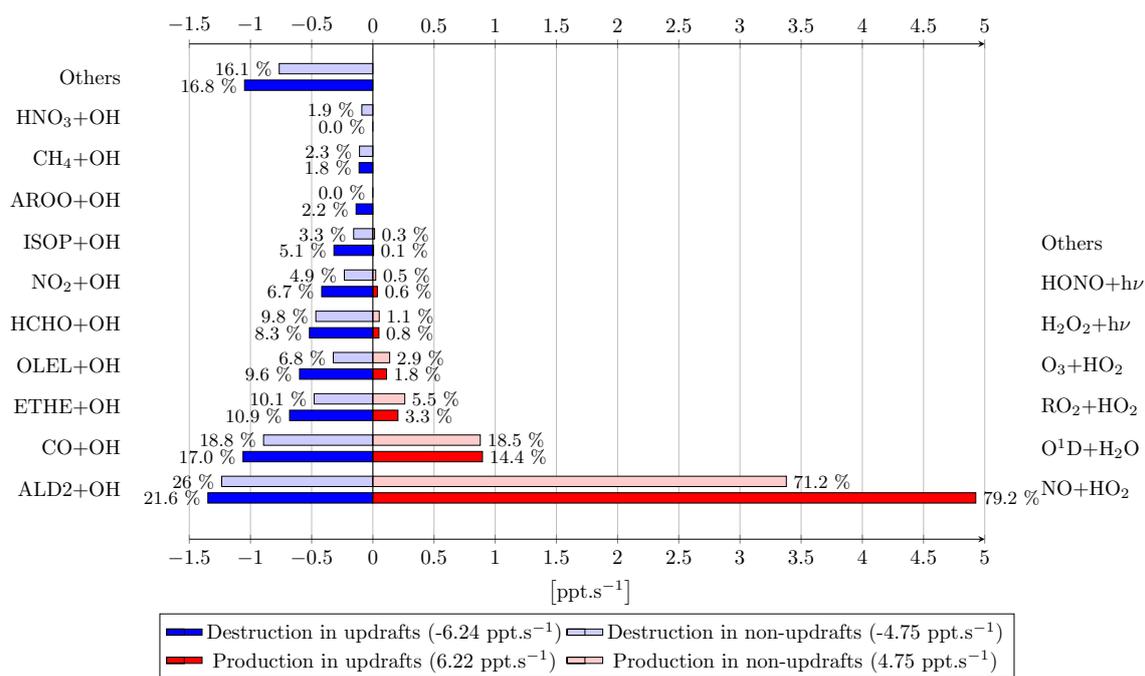
La production de OH dans le cas biogénique est très proche des résultats de travaux de [Kim et al. \(2012\)](#), qui ont étudié à l'aide de simulations LES et du mécanisme chimique MOZART v2.2 le budget du radical OH dans un environnement biogénique, leurs résultats étant moyennés entre 1330 et 1430 LT. Ils ont trouvé, pour un cas faiblement concentré en  $\text{NO}_x$  avec des rapports de mélange d'ozone proche de 64 ppbv, que la production de OH est principalement dominé par quatre réactions prédominantes :  $\text{O}^1D + \text{H}_2\text{O}$  (Réaction 3.1d),  $\text{HO}_2 + \text{O}_3$  (Réaction 3.7), la photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{HO}_2 + \text{NO}$  (Réaction 3.4). Cependant, la production dans le cas biogénique est dominée par les réactions entre les radicaux peroxy et  $\text{HO}_2$ , réaction non prise en compte par le mécanisme chimique Mozart v2.2 utilisé par [Kim et al. \(2012\)](#), et les rapports de mélange de l'ozone de 18 ppbv diminuent l'importance de la source  $\text{O}^1D + \text{H}_2\text{O}$  (Réaction 3.1d) pour OH.

Le mécanisme utilisé pour représenter la chimie atmosphérique dans cette étude dispose de réactions de recyclage de OH rapides entre les radicaux peroxy  $\text{RO}_2$  avec  $\text{HO}_2$ . Les radicaux  $\text{RO}_2$  utilisés ici regroupent tous les radicaux peroxy générés dans le mécanisme chimique dont une partie est issue de réactions chimiques impliquant des produits d'oxydation de l'isoprène. Une incertitude existe sur le rendement de cette réaction en radical OH qui est supérieur à celui déduit d'études en laboratoires ([Hasson et al., 2004](#); [Jenkin et al., 2007](#); [Groß et al., 2014](#); [Winiberg et al., 2016](#)). Cela implique une surestimation des concentrations de OH, particulièrement dans le cas biogénique où les radicaux  $\text{RO}_2$  sont importants. Ce recyclage tend à réduire l'impact de la chimie de l'isoprène sur les rapports de mélange de OH et est à l'origine des faibles valeurs de ségrégation simulées au cœur de la couche limite convective (Figure 5.7). Ce processus est similaire à un cas considéré par [Stone et al. \(2011a\)](#) où un mécanisme de recyclage faisant intervenir ISOPO2, un radical peroxy produit lors de la réaction d'oxydation de l'isoprène, a été proposé. Il correspond à la réaction  $\text{ISOPO}_2 + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{ISOPOOH} + 3 \text{OH}$  et est testé

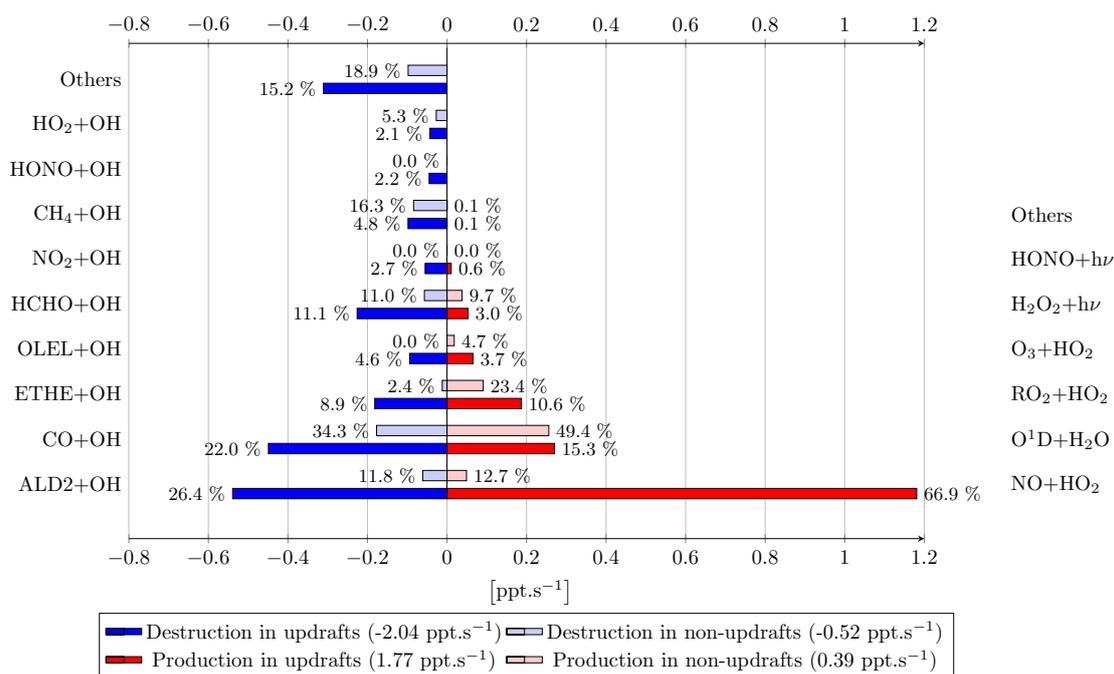
par les auteurs pour améliorer les concentrations de OH en environnement faible en  $\text{NO}_x$ . Cette réaction donne les meilleurs résultats de tous les mécanismes testés par Stone et al. (2011c) lorsqu'ils sont confrontés aux concentrations de OH observées mais implique que l'isoprène n'a pas d'impact sur les concentrations de OH. Cette conclusion a par ailleurs été tirée par Kubistin et al. (2010) qui ont trouvé un meilleur accord entre les concentrations de  $\text{HO}_x$  simulées et observées lorsque les impacts de la chimie de l'isoprène sont ignorées. Griffin (2005) ont expliqué que les hydroperoxydes organiques ROOH ne sont pas pris en compte dans le présent mécanisme chimique. Les produits issus de la dégradation de ROOH sont considérés comme produits de la réaction entre  $\text{RO}_2$  et  $\text{HO}_2$ . La différence de traitement de ROOH entre la présente étude et les auteurs cités précédemment peut expliquer une partie des différences obtenues. Comme la chimie de l'isoprène n'est pas parfaitement comprise, les résultats obtenus lors de la simulation biogénique sont soumis à ces mêmes incertitudes.

Le bilan chimique de OH moyenné à 20 m et à 1200 UTC pour le cas anthropique (Figure 5.10a) montre également une réactivité plus importante dans les thermiques comparé à l'environnement de 25% environ. Le bilan est largement dominé par la production de OH par la réaction entre  $\text{HO}_2$  et NO atteignant 79.2% de la production totale dans les thermiques contre 71.2% dans le reste du domaine. Le deuxième terme majeur de production de OH est la réaction  $\text{O}^1\text{D} + \text{H}_2\text{O}$  (Réaction 3.1d) dont le réactif  $\text{O}^1\text{D}$  est directement issu de la photolyse de l'ozone (Réaction 3.1a). En raison de concentrations d'ozone plus élevées dans cette configuration, la réaction 3.1d produit plus de OH que dans le cas biogénique. Les aldéhydes  $\text{C}>2$  sont le puits principal de OH dans la simulation anthropique à 20 m, suivi par le monoxyde de carbone CO.

Similairement au cas biogénique, à l'altitude de 1200 m, les espèces dont le temps de vie est plus grand que le temps de transport par les thermiques sont majoritaires dans les termes de destruction de OH. Ainsi, le monoxyde de carbone CO contribue à la destruction de OH à hauteur de 22.0% dans les thermiques et 34.3% dans le reste du domaine. Les composés chimiques ayant notamment une source secondaire sont également des réactifs majeurs de OH à cette altitude. C'est le cas pour le formaldéhyde HCHO (11.1% dans les thermiques et 11.0% dans les zones sans thermiques) et pour ALD2 (26.4% dans les ascendances et 11.8% dans l'environnement), les aldéhydes  $\text{C}>2$  correspondant à l'espèce réagissant le plus avec OH. Les termes de production de OH dans le cas anthropique sont similaires dans les thermiques à ceux étudiés à 20 m avec une forte contribution de la réaction  $\text{NO} + \text{HO}_2$  (66.9% de la production totale), suivie par les réactions  $\text{O}^1\text{D} + \text{H}_2\text{O}$  (15.3%) et  $\text{RO}_2 + \text{HO}_2$  (10.6%). Dans le reste du domaine, la contribution de  $\text{NO} + \text{HO}_2$  chute pour atteindre 16.9% tandis que les productions majeures proviennent des



(a) 20 m - Cas anthropique



(b) 1200 m - Cas anthropique

FIGURE 5.10 – Identique à la figure 5.9 mais pour la simulation anthropique

réactions  $O^1D + H_2O$  (32.8%) et  $RO_2 + HO_2$  (31.1%). Quelque soit la région considérée entre thermique ou environnement, les taux de destruction sont supérieurs à ceux de production. Cela signifie que dans le cas anthropique, il y a une perte nette de OH à cette

altitude. Les réactifs émis en surface étant plus concentrés dans les thermiques (Figure 5.4b), la réactivité  $\gamma$  est plus grande que dans le reste du domaine.

Plusieurs études expérimentales ont étudié la réactivité totale, ainsi que le bilan chimique, du radical OH en environnement urbain. Hansen et al. (2015) ont trouvé que les  $\text{NO}_x$  peuvent contribuer jusqu'à 55% à la destruction de OH en ville avec des rapports de mélange de  $\text{NO}_x$  compris entre 10 et 300 ppbv. Les COV oxygénés (OVOC), principalement les aldéhydes et les cétones, participent à la destruction de OH à hauteur de 15 à 25% en considérant des concentrations proches de 20 ppbv. Les contributions du budget de l'étude de Hansen et al. (2015) sont différentes de celles de la présente étude. Dans la simulation anthropique, les  $\text{NO}_x$  ( $< 3$  ppbv à 1200 UTC) ne sont pas aussi prépondérants dans la destruction de OH, ceci s'expliquant par la grande différence de concentration entre les deux études. Cependant, la contribution des COV oxygénés du cas anthropique est comparable à celle calculée par Hansen et al. (2015).

Dans la ville de Tokyo, Sadanaga et al. (2004) ont pu déterminer que le bilan chimique de OH est largement dominé par les OCOV (regroupant l'acétaldéhyde, le formaldéhyde, le méthanol, l'éthanol et l'acétone) puis par les NMHCs. Les auteurs ont estimé que les OVOC participent jusqu'à 18% à la réactivité de OH. C'est supérieur à ce qui serait obtenu pour le cas anthropique en additionnant les contributions de chaque espèce. Cela peut être une conséquence des conditions cycliques imposées aux frontières du domaine qui peuvent causer un vieillissement de la masse d'air et accroître les rapports de mélange de produits secondaires comme les aldéhydes.

## 5.2.2 Réactivité de OH au sein de la couche limite convective

La réactivité de OH (Équation 3.10) dans le cas biogénique à 20 m montre un cycle diurne marqué avec un maximum à 1200 UTC et vaut respectivement  $6.0 \text{ s}^{-1}$ ,  $4.25 \text{ s}^{-1}$  et  $4.55 \text{ s}^{-1}$  dans les thermiques, l'environnement et en moyenne sur le domaine (Figure 5.11). Cette caractéristique est liée d'une part à l'activité photochimique qui est maximale à midi, et d'autre part au cycle diurne d'émissions chimiques qui amplifie ce phénomène. A 1200 UTC et près de la surface, beaucoup de composés dont l'isoprène sont disponibles pour réagir avec le radical OH, ce qui conduit à de grandes valeurs de réactivité. Les valeurs supérieures à l'intérieur des thermiques sont dues à de l'air plus concentré en réactifs comme cela a été montré pour l'isoprène (Figure 5.1b). Comme les thermiques n'occupent qu'environ 15% du domaine, l'évolution de la réactivité moyennée sur le domaine est proche de celle des zones sans thermiques.

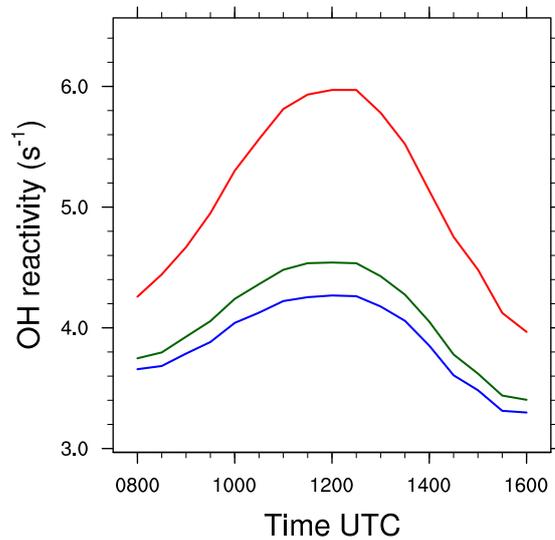


FIGURE 5.11 – Réactivité de OH ( $s^{-1}$ ) dans les thermiques (rouge), dans l’environnement (bleu) et moyenné sur le domaine (vert) à 20 m pour le cas biogénique.

Le cycle diurne de la réactivité incluant un maximum à midi dans des environnements biogéniques est bien documenté dans la littérature grâce à des mesures de la réactivité de OH dans une forêt sur les côtes de la mer Méditerranée (Zannoni et al., 2016), dans une forêt d’un climat tempéré (Sinha et al., 2008; Ramasamy et al., 2016) et également dans des forêts tropicales (Nölscher et al., 2016; Williams et al., 2016). Les valeurs simulées ici sont dans la partie inférieure de l’ensemble des mesures regroupées par Yang et al. (2016) variant entre 1 et  $76 s^{-1}$ , le maximum correspondant à la forêt amazonienne.

L’erreur relative moyenne faite sur la réactivité de OH est calculée selon l’équation 3.19b grâce à la ségrégation calculée par rapport aux concentrations moyennes sur l’ensemble de la couche limite (Équation 3.14). Elle est généralement négative durant la simulation (Figure 5.12) et a un cycle diurne assez marqué, résultant de celui des émissions d’isoprène et de monoterpènes, avec un maximum proche de -9% à 1430 UTC. En d’autres termes, négliger le mélange imparfait de composés chimiques par la turbulence conduit à une surestimation de la réactivité du radical OH de 9% au maximum dans un environnement dominé par les émissions biogéniques.

Lelieveld et al. (2016) ont étudié la répartition globale et le bilan du radical OH grâce au modèle EMAC (ECHAM/Messy Atmospheric Chemistry) couplé au modèle de chimie

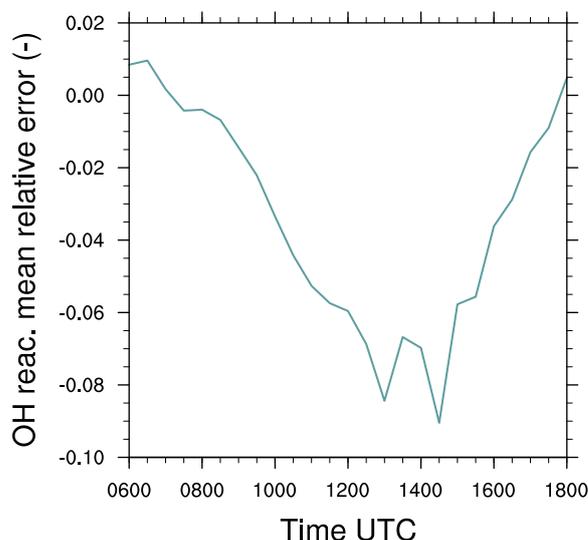


FIGURE 5.12 – Évolution temporelle de l’erreur relative moyenne  $E_R^{OH}$  faite sur la réactivité de OH pour le cas biogénique.

MOM (Mainz Organics Chemistry). Les auteurs ont déterminé que la réactivité moyenne de OH sur le sud de l’Afrique de l’Ouest en surface variait entre 10 et 20  $s^{-1}$ , ce qui est en accord avec les résultats de la simulation anthropique mais supérieur à ceux de la partie biogénique. Cependant, l’étude de Nölscher et al. (2016) portant sur l’observation de la saisonnalité de la réactivité de l’air sur une forêt tropicale a permis de mettre en évidence que la réactivité de OH est bien plus faible durant la saison humide que pendant la période sèche. Ce phénomène s’explique selon les auteurs par la diminution de la température et du rayonnement solaire incident. Plus particulièrement, les mesures de la réactivité durant la période humide varie entre 6 et 12  $s^{-1}$ , avec une valeur moyenne de  $9.9 \pm 5.2 s^{-1}$  à 24 m. Les résultats du cas biogénique sont donc en accord avec Nölscher et al. (2016). De plus, ils ont déterminé que la réactivité manquante du radical OH était comprise entre 5 et 15%, soit comparable à la surestimation de la réactivité de OH en négligeant l’impact du mélange turbulent sur la chimie dans une forêt tropicale (Figure 5.11).

Pour le cas anthropique, la réactivité totale du radical OH (Équation 3.10) dans les thermiques ou dans le reste de l’environnement ne montre pas de cycle diurne particulier (Figure 5.13). Les valeurs de 0800 UTC sont de 11  $s^{-1}$ , 11.6  $s^{-1}$  et 14.8  $s^{-1}$  pour la moyenne sur les régions sans thermiques, sur tout le domaine et les thermiques respectivement. Elles tendent à augmenter de manière continue le long de la simulation pour

atteindre respectivement  $13.5 \text{ s}^{-1}$ ,  $14.2 \text{ s}^{-1}$  et  $17.7 \text{ s}^{-1}$  à 1600 UTC. Comme vu précédemment, les rapports de mélange de composés chimiques sont plus importants dans la simulation anthropique (Figures 4.9c,4.9d), ce qui conduit à une réactivité totale de OH supérieure comparée à la simulation biogénique.

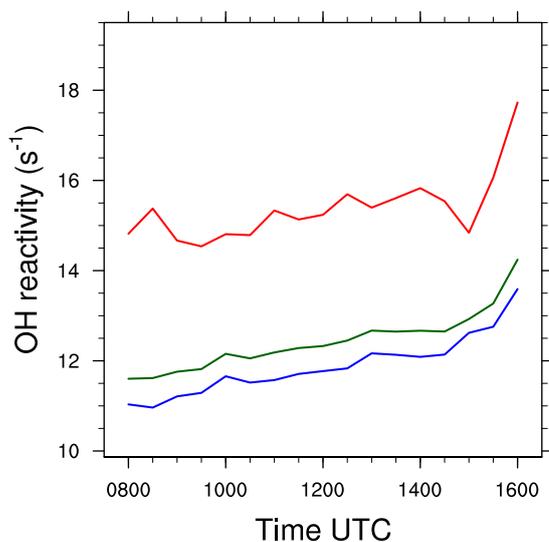


FIGURE 5.13 – Identique à la figure 5.11 mais pour le cas anthropique

L'erreur moyenne relative faite sur la réactivité totale de OH (Équation 3.19b) est généralement positive tout au long de la simulation (Figure 5.14) et varie de 0 à +4% de 0900 à 1730 UTC avec une valeur maximale de +6% atteinte à 1800 UTC. Cela indique que le mélange turbulent induit une augmentation de 6% de la réactivité totale de OH en moyenne sur la couche limite. Ces valeurs, modérées au vu de la ségrégation entre ALD2 et OH simulée précédemment (Figure 5.8), s'expliquent par deux phénomènes. D'une part, les valeurs importantes de ségrégation entre le radical OH et ALD2 sont limitées aux derniers niveaux de la couche limite. Ainsi, moyenniser sur l'ensemble du volume de mélange, c'est-à-dire sur la couche limite, revient à diminuer l'importance des valeurs extrêmes. D'autre part, des espèces chimiques peuvent avoir une ségrégation négative vis-à-vis de OH, ce qui peut compenser les valeurs positives simulées entre ALD2 et OH.

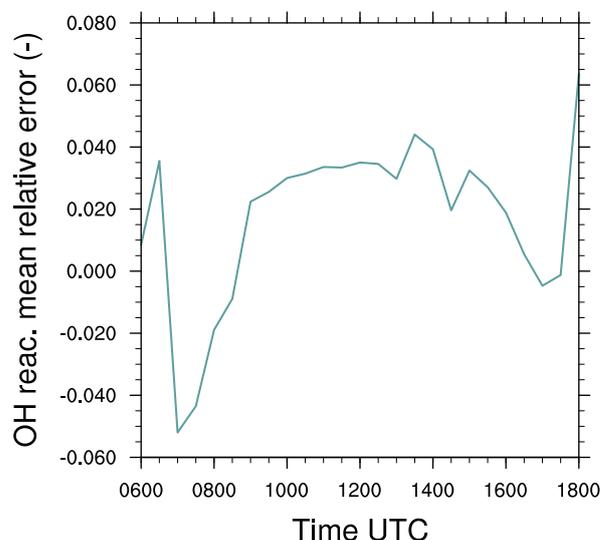


FIGURE 5.14 – Évolution temporelle de l’erreur relative moyenne  $E_R^{OH}$  faite sur la réactivité de OH pour le cas anthropique.

### 5.3 Conclusions

Cette simulation numérique couplée à un mécanisme chimique réaliste a été réalisée à l’aide du modèle atmosphérique Meso-NH pour étudier l’impact des thermiques sur la capacité oxydante de l’atmosphère. La fine résolution de la grille en version LES du modèle permet de représenter explicitement les thermiques spatialement et temporellement. L’identification des thermiques est rendue possible par la méthode du conditional sampling consistant en l’utilisation d’un traceur passif à décroissance radioactive. Les impacts du mélange turbulent sur la redistribution d’espèces chimiques, mais aussi les conséquences sur la réactivité de OH, sont étudiés dans un environnement biogénique et anthropique.

Le transport différencié par les thermiques dépend du temps de vie chimique des composés considérés, ce qui est représenté par le nombre de Damköhler. Ce transport induit des hétérogénéités dans la répartition des espèces en couche limite, mais a également un impact sur les taux de réaction moyens entre composés réactifs. Entre l’isoprène et le radical OH, cette modification du taux de réaction correspond à une diminution effective de 30% au sommet de la couche limite dans un environnement biogénique comparé à un cas parfaitement mélangé. En milieu urbain, la réduction du taux de réaction effectif entre

OH et les aldéhydes  $C>2$  atteint 8% en surface le matin et près de 16% au sommet de la couche limite durant une grande partie de la simulation.

Le transport par les thermiques d'espèces émises en surface peut mener à différents régimes chimiques à l'intérieur et à l'extérieur des thermiques. Pour les deux cas biogénique et anthropique, la surface et l'intérieur des ascendances correspondent à des zones de réactions privilégiées, là où les taux de réaction sont les plus grands. C'est particulièrement le cas pour le radical OH dont les précurseurs sont soit transportés par les thermiques soit produits à l'intérieur. Pour l'environnement naturel, les principaux précurseurs de OH près de la surface sont les radicaux peroxytes issus de l'oxydation de l'isoprène tandis que la réaction  $O^1D+H_2O$  devient prédominante avec l'altitude. Des incertitudes demeurent néanmoins sur les résultats en raison du recyclage important de OH lors de la chaîne d'oxydation de l'isoprène dans le mécanisme chimique utilisé. Le recyclage présente limite l'influence de la réaction de l'isoprène avec le radical OH sur les rapports de mélange de OH. Pour le cas urbain, OH est principalement produit par la réaction entre  $HO_2$  et NO, en surface ou bien plus haut en couche limite. Cela implique une capacité oxydante plus importante dans l'air transporté par les thermiques pour les deux cas considérés.

L'hétérogénéité dans la répartition de OH au sein de la couche limite a des répercussions sur la réactivité moyenne de OH. Pour évaluer cet impact, l'erreur relative moyenne est introduite et inclut les effets de la turbulence sur les taux de réaction moyens entre OH et ses réactifs. Il a été trouvé une surestimation maximale proche de 9% pour la réactivité totale de OH dans le cas biogénique comparé à la réactivité découlant d'une hypothèse de mélange homogène. C'est dans la gamme de valeur de fraction manquante de réactivité de OH de 5 à 15% trouvée par [Nölscher et al. \(2016\)](#) en saison humide à midi sur la forêt amazonienne mais inférieure aux valeurs manquantes déduites par [Lelieveld et al. \(2016\)](#). La ségrégation ne peut réconcilier pleinement les mesures et les simulations de concentrations de OH, mais elle demeure un candidat intéressant à considérer lors de l'étude de la réactivité de OH, notamment en environnement forestier. Dans le cas urbain, l'erreur relative moyenne sur la réactivité de OH est fluctuante au cours du temps avec des variations comprises entre des sous-estimations de 6% et des surestimations de 5%.

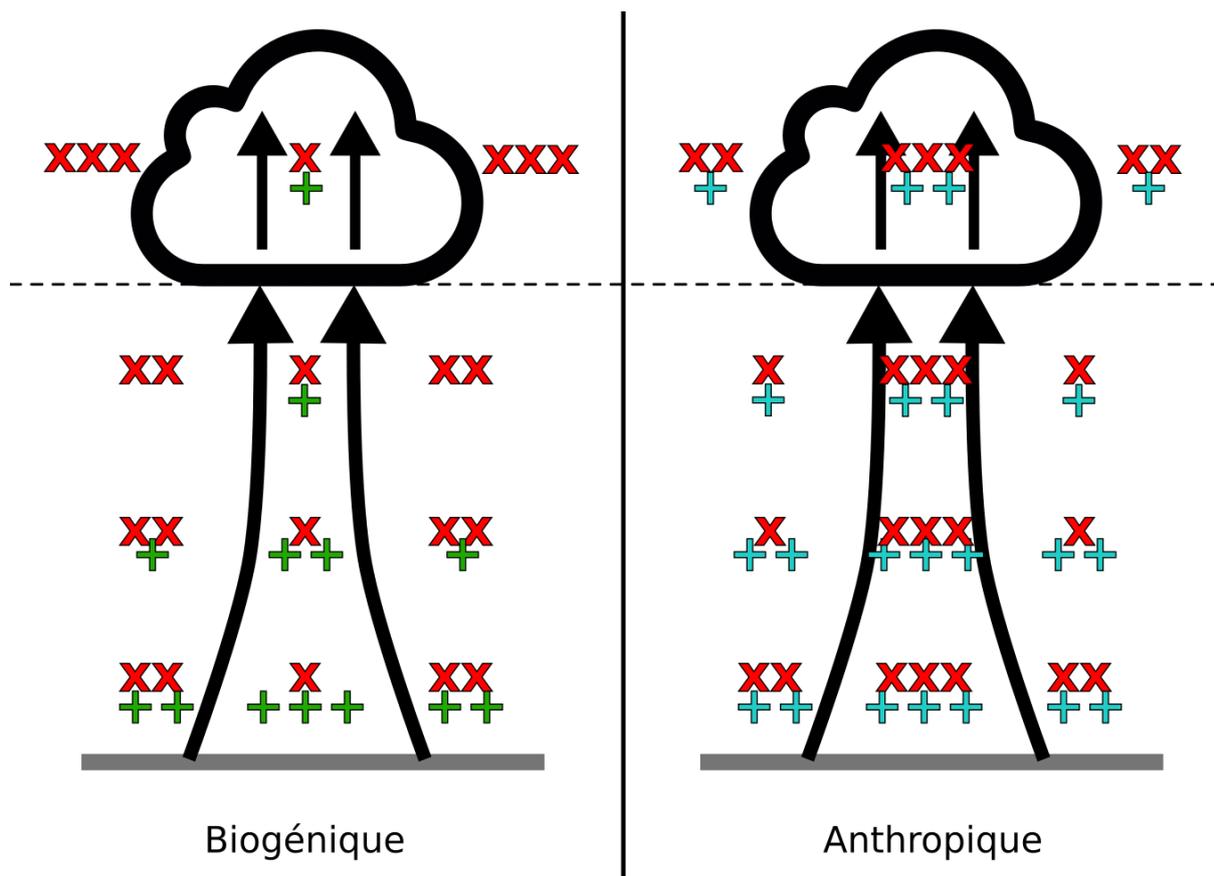


FIGURE 5.15 – Représentation schématique du transport de composés par les thermiques dans le cas biogénique (gauche) et anthropique (droite). L'isoprène est représenté en vert, OH en rouge et les aldéhydes C>2 en bleu. La ligne pointillée correspond au niveau de condensation.

Points essentiels du chapitre :

- La simulation LES a permis de mettre en évidence que l'efficacité du transport par les thermiques varie selon les temps de vie chimique des espèces transportées.
- Les hétérogénéités spatiales en résultant augmentent ou réduisent les taux de réaction moyens, principalement au sommet de la couche limite : jusqu'à 30% (resp. 16%) de réduction (resp. d'augmentation) de l'oxydation de l'isoprène (resp. des aldéhydes C>2) par OH dans le cas biogénique (resp. anthropique) (Figure 5.15).
- La réactivité totale du radical OH, supérieure dans les thermiques, est surestimée de 9% (resp. sous-estimée de -5%) au maximum lorsque le mélange turbulent est ignoré dans un environnement biogénique (resp. anthropique).

## CHAPITRE 6

---

# Chimie en phase aqueuse et réactivité de OH dans une couche limite convective

---

### Plan du chapitre

---

<b>6.1</b>	<b>Modifications de la répartition des composés par la chimie en phase aqueuse . . . . .</b>	<b>96</b>
6.1.1	Solubilité des composés chimiques et impact sur le transport . . . . .	97
6.1.2	Perturbations des réactions de OH par la phase aqueuse . . . . .	108
<b>6.2</b>	<b>Impact de la chimie aqueuse sur les sources et puits du radical OH . . . . .</b>	<b>112</b>
6.2.1	Bilan chimique de OH dans les thermiques et dans l'environnement	112
6.2.2	Réactivité de OH en phase gazeuse . . . . .	116
<b>6.3</b>	<b>Conclusions . . . . .</b>	<b>119</b>

---

La composition chimique de la troposphère est affectée par la présence de nuages par de multiples processus. Les réactions chimiques au sein de la phase aqueuse forment de nombreux composés tels que des ions ou des composés hydratés créés uniquement dans les gouttelettes d'eau (Ervens et al., 2015). Les nuages affectent également la répartition des polluants en les transportant plus en altitude (Vilà-Guerau de Arellano et al., 2005; Kim et al., 2012).

Dans ce chapitre sont traités les résultats de l'impact de la chimie aqueuse sur la distribution spatiale des composés en phase gazeuse et sur la réactivité chimique associée. La première partie de ces résultats est consacrée à l'influence de la chimie aqueuse sur le transport des espèces, solubles ou non. L'effet moyen sur les réactions chimiques est ensuite discuté, les mêmes réactions chimiques que dans le chapitre précédent étant analysées. Enfin, grâce à l'étude du bilan du radical OH, l'effet de la phase aqueuse sur les termes sources puits du radical OH en phase gazeuse est étudié et l'impact sur sa réactivité pour chacune des deux simulations biogéniques et anthropiques.

Peu d'études ont été menées pour quantifier les impacts simultanés de la turbulence et de la chimie aqueuse sur la ségrégation spatiale des composés gazeux en couche limite. Seuls les travaux récents de Li et al. (2017) s'y sont intéressés à l'aide de simulation LES d'un cas biogénique simulant la présence de nuages jusqu'à une altitude de 4 km. Dans cette étude, les auteurs ont utilisé une version mise à jour de MOZART v2.2 pour représenter la chimie en phase gazeuse et aqueuse. Les résultats de ce chapitre portant sur le cas biogénique seront mis en perspective des travaux de Li et al. (2017).

## 6.1 Modifications de la répartition des composés par la chimie en phase aqueuse

Comme vu dans le chapitre 3, le module de chimie en phase aqueuse, développé par Leriche et al. (2013), prend en compte la cinétique des échanges entre l'air et les gouttes pour les espèces solubles, la réactivité en phase aqueuse et la redistribution des espèces solubles entre la phase gazeuse, l'eau nuageuse et l'eau de pluie par les processus de microphysique des nuages.

### 6.1.1 Solubilité des composés chimiques et impact sur le transport

L'évolution temporelle de la couverture nuageuse dans ces simulations présente un cycle diurne assez prononcé (Figure 4.6c). Ainsi, la chimie en phase aqueuse, qui regroupe la chimie dans les gouttelettes d'eau nuageuse et d'eau de pluie, a une influence variable sur la phase gazeuse suivant le moment considéré de la simulation. Cet impact dépend également de la solubilité des composés chimiques étudiés.

Le radical OH est un composé peu soluble dans l'eau mais constitue un des principaux oxydants des espèces dissoutes en phase aqueuse (Herrmann, 2003). Herrmann et al. (2000) a pu déterminer grâce au mécanisme CAPRAM v2.3 que le radical OH est un oxydant majeur en phase aqueuse, sa principale source provenant du transfert de masse depuis la phase gazeuse. Ce transfert contribue à plus de 70% des sources de OH en phase aqueuse en conditions rurales, maritimes ou anthropiques. Lorsque les réactions des métaux de transition et des composés organiques sont prises en compte dans le mécanisme chimique, les réactions de photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et celles impliquant le fer sont aussi prépondérantes que le transfert de masse dans les termes sources de OH en phase aqueuse (Ervens, 2003; Herrmann et al., 2005; Deguillaume et al., 2005).

Dans l'environnement naturel avec chimie aqueuse, le radical OH a un temps de vie très court de 0.29 s à 1200 UTC. Son nombre de Damköhler de 4100 (Table 6.1) est en conséquence très grand devant 1. Similairement au cas biogénique avec chimie gazeuse uniquement, le radical OH n'est donc pas perturbé par le mélange turbulent en phase gazeuse. Cependant, ses rapports de mélange ne sont pas homogènes au sein de la couche limite en raison de la présence d'eau liquide. Les nuages ou l'eau de pluie correspondent à des zones de concentrations minimales de radical OH (Figure 6.1). Une partie des nuages étant formée par l'ascension des thermiques, les concentrations de OH dans les thermiques sont inférieures à celles du reste du domaine. Sur les profils moyens, une plus grande variabilité des rapports de mélange de OH est visible à des altitudes correspondant à la présence de nuages. Cependant, les différences entre thermiques et environnement sont moindres lorsque la chimie aqueuse est activée que dans le cas purement gazeux (Figure 5.2).

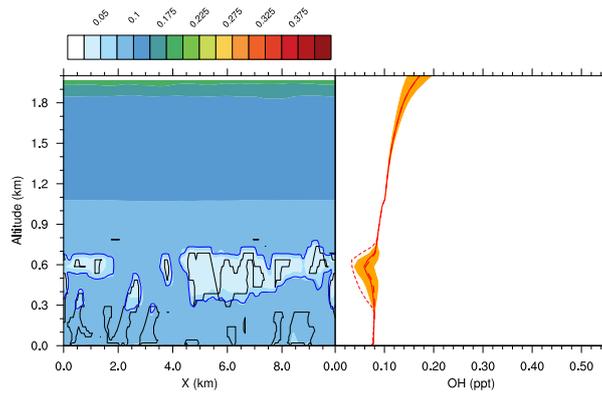
Une estimation de l'impact de la chimie aqueuse sur la distribution des composés gazeux dans la couche limite consiste à considérer le rapport  $\frac{(M_{aq}^G - M_g^G)}{M_g^G} \cdot 100$ . Le terme  $M_{aq}^G$  représente le rapport de mélange de l'espèce considérée en phase gazeuse dans la simulation avec chimie aqueuse et le terme  $M_g^G$  celui de l'espèce en phase gazeuse avec

	Nombre de Damkhöler (-)	
	Cas biogénique	Cas anthropique
OH	4101	11440
HO <sub>2</sub>	50.1	138
ISOP	0.50	1.03
O <sub>3</sub>	0.58	0.71
NO	79	77.5
NO <sub>2</sub>	22.5	16.1
ALD2	0.086	0.17

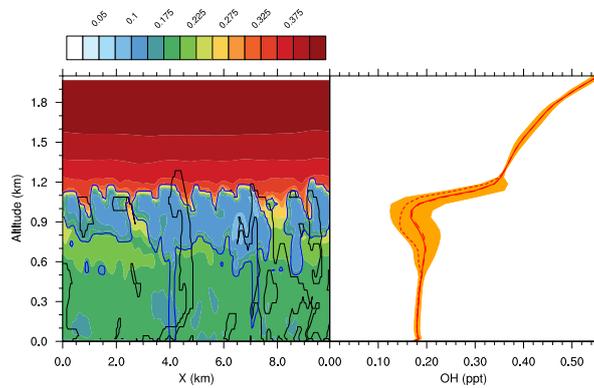
TABLE 6.1 – Nombre de Damköhler moyenné sur les 600 premiers mètres à 1200 UTC pour les cas biogénique et anthropique avec chimie aqueuse, calculé grâce à  $\tau_{turb} \approx 20$  min.

seulement la chimie gazeuse. Ce rapport est disponible pour le radical OH pour les trois échéances de 0800, 1200 et 1600 UTC sur la figure 6.2. Sur l'ensemble des trois échéances, le rapport  $\frac{(M_{aq}^G - M_G^G)}{M_G^G} \cdot 100$  est négatif, ce qui implique que les concentrations de OH en phase gaz sont inférieures lorsque la réactivité aqueuse est activée. A 0800, l'ensemble de la couche limite dans la simulation avec chimie aqueuse est moins concentrée en OH gazeux que dans la simulation avec chimie gazeuse seulement. La valeur minimale de -60 % est atteinte dans les thermiques à 600 m d'altitude, soit là où la couverture nuageuse est maximale. La situation est similaire à 1200 UTC et à 1600 UTC avec l'impact relatif variant entre -40 et -60 % (figure 6.2). La couche nuageuse devient plus profonde le long de la simulation. Cela implique que la chimie en phase aqueuse influence les concentrations de OH sur une plus grande portion d'atmosphère, c'est-à-dire que les différences entre les deux simulations avec et sans chimie aqueuse concernent une couche plus épaisse sur la figure 6.2. Sur le profil moyen de 0800 UTC, on constate qu'environ 400 m sont impactés par la chimie en phase aqueuse tandis que pour l'échéance de 1600 UTC, les concentrations de OH sont modifiées sur une profondeur de plus de 1000 m. On s'attend donc à une réactivité plus faible du milieu lorsque la chimie aqueuse n'est pas prise en compte, en particulier sur ces zones.

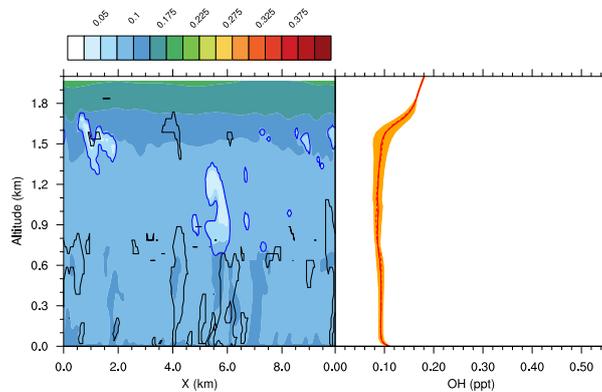
L'isoprène n'est pas soluble dans l'eau, l'impact de la phase aqueuse sur ses concentrations est donc a priori limité. Dans la simulation biogénique avec chimie aqueuse, son nombre de Damkhöler vaut 0.5 à 1200 UTC (Table 6.1), soit une valeur inférieure à celle calculée dans la simulation biogénique (0.54) où seule la chimie en phase gazeuse est considérée. La dynamique étant identique entre les deux simulations, la chimie aqueuse a donc diminué les termes de destruction de l'isoprène et augmenté son temps de vie à 40 min.



(a) 0800 UTC

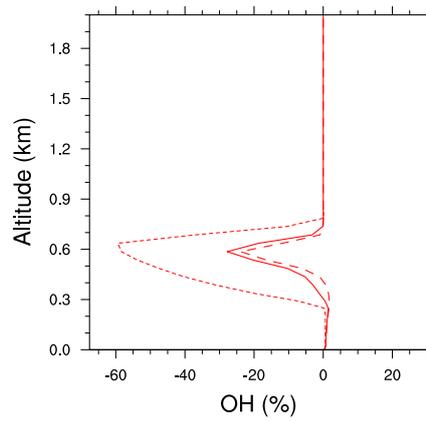


(b) 1200 UTC

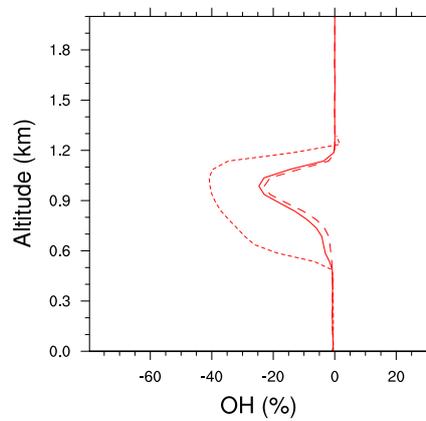


(c) 1600 UTC

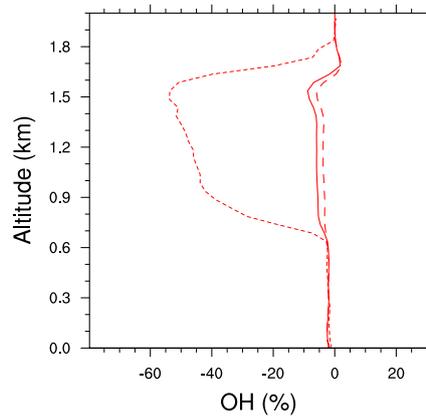
FIGURE 6.1 – OH (ppt) pour le cas biogénique avec activation de la chimie aqueuse à (a) 0800, (b) 1200 et (c) 1600 UTC. Les thermiques identifiés à l'aide du conditional sampling apparaissent en noir et la valeur seuil de  $5e-8$  vol/vol pour le contenu en eau liquide en bleu. Chaque figure est composée à gauche d'une coupe verticale (réalisées respectivement à  $y = 2.5, 5$  et  $8.5$  km) et à droite du profil vertical moyenné sur le domaine. L'aire colorée représente l'intervalle (moyenne  $\pm$  l'écart-type). La moyenne dans les thermiques correspond à la ligne pointillée et la moyenne dans le reste du domaine à la ligne en tirets.



(a) 0800 UTC

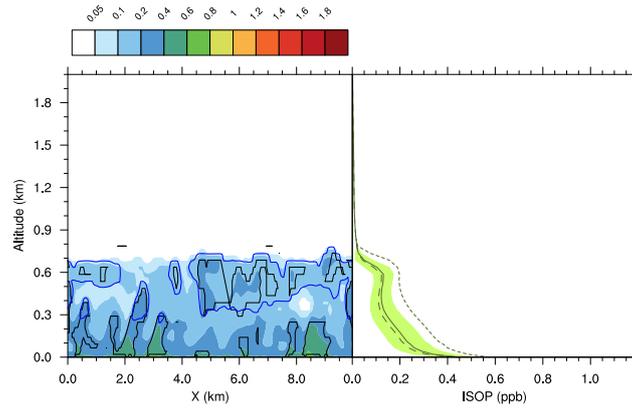


(b) 1200 UTC

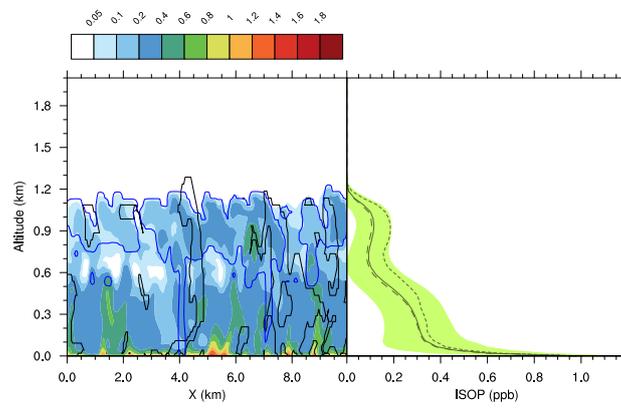


(c) 1600 UTC

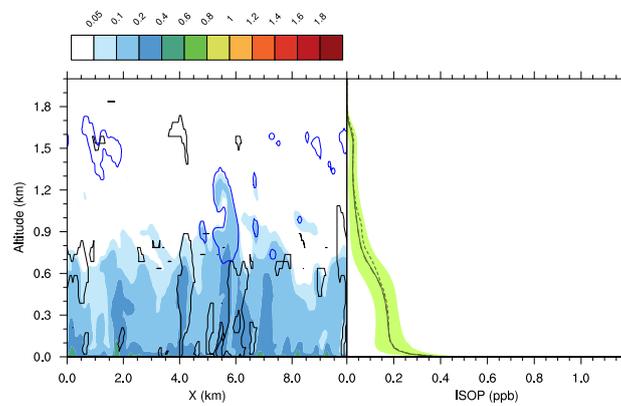
FIGURE 6.2 – Différence de rapports de mélange du radical OH en phase gazeuse (%) entre les simulations biogéniques avec et sans chimie aqueuse à (a) 0800 UTC, (b) 1200 UTC et (c) 1600 UTC. La moyenne sur le domaine est représentée en trait plein, dans les thermiques en ligne pointillée et dans le reste du domaine en tirets.



(a) 0800 UTC



(b) 1200 UTC



(c) 1600 UTC

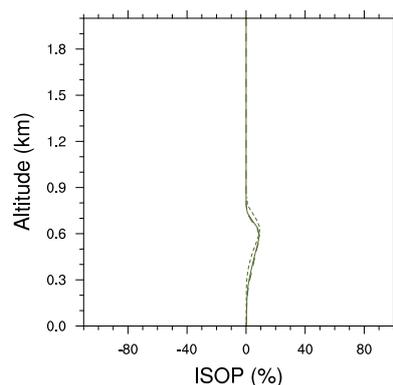
FIGURE 6.3 – Similaire à la figure 6.1 mais pour l'isoprène en phase gazeuse dans la simulation biogénique avec chimie aqueuse.

Le transport de l'isoprène par les thermiques est similaire au cas où seule la chimie en phase gazeuse est considérée. Les fortes concentrations d'isoprène sont rencontrées en surface et dans les ascendances où de forts gradients horizontaux entre les ascendances et l'environnement illustrent le transport (Figure 6.3). Les profils verticaux moyens de rap-

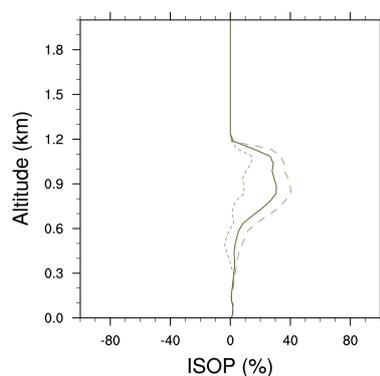
ports de mélange d'isoprène montrent les fortes concentrations en surface et le transport par les thermiques jusqu'au sommet de la couche limite.

Les différences entre les deux simulations biogéniques avec et sans chimie aqueuse sont montrées sur la figure 6.4. L'isoprène n'ayant pas de termes de transfert de masse entre les différentes phases, les écarts sont dus aux impacts de la chimie aqueuse sur les réactifs de l'isoprène, principalement le radical OH. Malgré les gros écarts de concentrations de OH à 0800 UTC, l'impact est relativement faible pour l'isoprène en raison de ses faibles concentrations rencontrées en couche limite. L'impact maximal est noté à 1200 UTC, soit proche du maximum d'émissions de l'isoprène, où des différences proche de +40 % sont simulées dans la couche nuageuse entre 400 et 1200 m. Les profils représentant les différences de concentration dans les régions sans thermiques montrent toutefois un impact modéré de la chimie aqueuse en dehors des thermiques. A 1600 UTC, les concentrations d'isoprène sont inférieures à celles de 1200 UTC et les différences relatives entre les deux simulations diminuent.

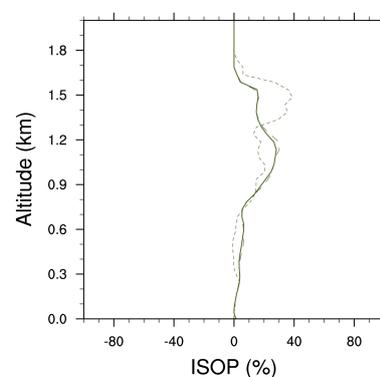
Dans les environs de Baltimore, Li et al. (2017) ont calculé les impacts de la réactivité en phase aqueuse sur les concentrations moyennes de plusieurs composés gazeux au niveau de la couche nuageuse. Il a été calculé grâce à des profils verticaux moyennés sur le domaine que les concentrations de OH étaient inférieures de 18% entre 1145 et 1215 UTC aux altitudes de la couche nuageuse lorsque la réactivité aqueuse est activée. L'impact sur le formaldéhyde est de -18% sur la même période. La raison avancée par Li et al. (2017) est que le formaldéhyde et des précurseurs de OH, principalement HO<sub>2</sub>, sont des espèces solubles, la chimie en phase aqueuse correspond à des puits nets pour le formaldéhyde et le radical OH. En conséquence, les concentrations moyennées sur le domaine d'isoprène (+100%) et de la méthacroléine (+15%) sont influencées comme le radical OH est leur principal réactif. Les impacts de la chimie aqueuse sur les concentrations gazeuses dans la simulation biogénique de ces travaux de thèse sont assez similaires puisque le radical OH a des concentrations inférieures de 28% en moyenne sur le domaine dans la couche nuageuse et le formaldéhyde est réduit de 10% (non montré). Les concentrations d'isoprène sont supérieures de 30% dans la couche nuageuse en moyenne sur le domaine, soit une valeur inférieure à celle de Li et al. (2017). Dans l'étude de ces derniers, l'isoprène est peu présent dans la couche nuageuse (<80 pptv) entre 2 et 3 km d'altitude, en conséquence les pourcentages calculés contiennent des incertitudes et peuvent ne pas être représentatifs. Les impacts sur la méthacroléine sont comparables à ceux de Li et al. (2017) puisqu'une augmentation de concentration de +10% en moyenne sur le domaine est trouvée dans le cas biogénique aux altitudes correspondant à la présence de nuages (non montré).



(a) 0800 UTC



(b) 1200 UTC



(c) 1600 UTC

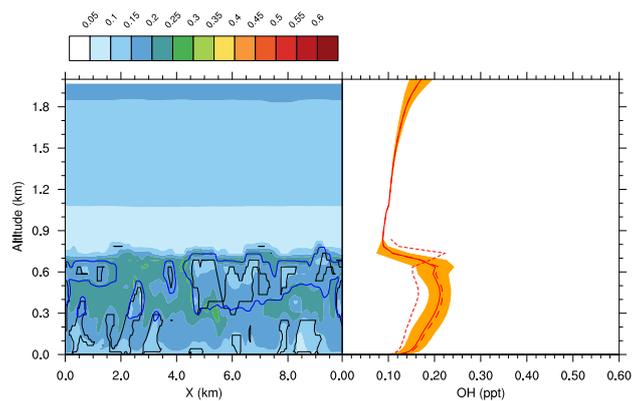
FIGURE 6.4 – Différence de rapports de mélange de l'isoprène (%) entre la simulation biogénique avec et sans chimie aqueuse à (a) 0800 UTC, (b) 1200 UTC et (c) 1600 UTC. La moyenne sur le domaine est représentée en trait plein, dans les thermiques en ligne pointillée et dans le reste du domaine en tirets.

Pour la simulation anthropique avec chimie aqueuse, les concentrations de OH sont supérieures à celles du cas biogénique avec chimie aqueuse. Les précurseurs des HO<sub>x</sub> comme les NO<sub>x</sub> ou l'ozone sont peu solubles dans l'eau liquide et sont donc présents

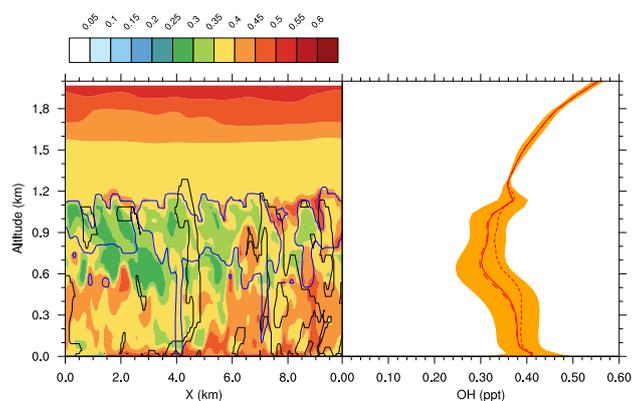
en quantité suffisante pour produire des radicaux hydroxyles. L'activation de la chimie aqueuse dans cette simulation a par ailleurs augmenté le temps de vie des espèces réactives par rapport au cas avec chimie gazeuse seulement, soit des nombres de Damköhler plus petits. Le radical OH a un temps de vie de 0.073 s dans ce cas urbain avec chimie aqueuse et est donc peu sensible au transport par la turbulence. Les gradients horizontaux et verticaux de concentration de OH sont liés au transport de ses précurseurs (Figure 6.5) et à la présence d'eau liquide en couche limite. A 0800 UTC (Figure 6.5a), les thermiques présentent en règle générale des rapports de mélange inférieurs de OH par rapport aux zones sans ascendances en raison des termes de transfert de masse de précurseurs de OH. Au-dessus de la couverture nuageuse, le transport de précurseurs conduit à des rapports de mélange de OH plus importants dans les ascendances. A partir de 1200 UTC, malgré les transferts des précurseurs de OH en faveur de la phase aqueuse, les concentrations de OH sont en moyenne supérieures dans les thermiques. C'est le résultat de transport de précurseurs de OH et de l'équilibre chimique rapidement atteint par le radical hydroxyle. La variabilité entre les ascendances et l'environnement est relativement faible à 1600 UTC et les concentrations tendent à s'homogénéiser.

La figure 6.6 montre les différences relatives de concentrations de OH entre les deux simulations anthropiques avec et sans chimie aqueuse. Les maxima de différences relatives présentées sur la figure 6.6 correspondent au maximum de couverture nuageuse aux échéances respectives. L'impact maximal de la chimie aqueuse est de -20 % dans les thermiques à 600 m environ à 0800 UTC, soit un impact plus modéré que pour le cas biogénique. En moyenne, l'impact de la chimie aqueuse sur les concentrations moyennes de OH sur le domaine atteint -8% à 600 m également, soit à l'altitude de couverture nuageuse maximale. A 1200 UTC, l'écart entre thermiques et environnement se réduit et les deux se situent autour de -10% au maximum pour la différence entre les deux simulations avec et sans chimie aqueuse. A 1600 UTC, la différence a une valeur de -8% au maximum pour l'altitude de 1.5 km. Cependant, les concentrations de OH dans la partie haute des thermiques ne semblent pas être très influencées par la chimie aqueuse. Ceci s'explique par la moindre présence nuageuse à 1600 UTC.

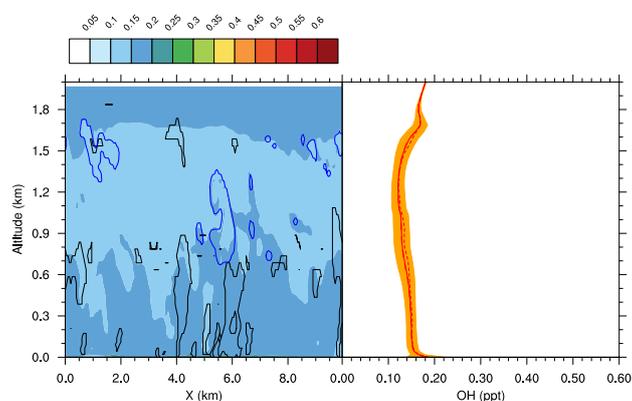
Les aldéhydes  $C>2$  sont solubles dans l'eau liquide et sont donc influencés directement par la présence d'eau liquide en couche limite. Le nombre de Damköhler des aldéhydes  $C>2$  vaut 0.17 à 1200 UTC dans cette simulation anthropique avec chimie aqueuse, indiquant la prédominance du mélange turbulent sur la réactivité chimique. Les thermiques sont en conséquence plus concentrés que le reste de l'environnement sur toute la hauteur de couche limite quelque soit l'échéance considérée (Figure 6.7). Le contraste entre les ascendances et l'environnement est minimum à 0800 UTC et maximum à 1200 UTC, comme illustré



(a) 0800 UTC



(b) 1200 UTC

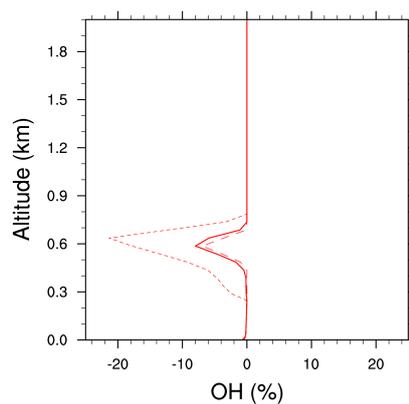


(c) 1600 UTC

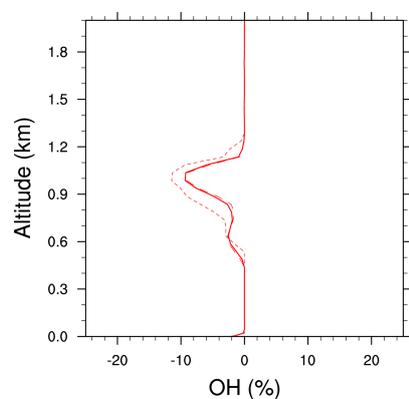
FIGURE 6.5 – Identique à la figure 6.1 mais pour le radical OH (ppt) dans la simulation anthropique avec activation de la chimie aqueuse

par l'écart entre les concentrations moyennes dans les thermiques et dans les zones sans thermiques (Figure 6.7).

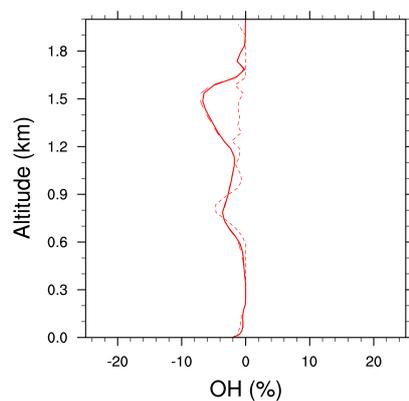
Pour quantifier plus en détail les disparités entre simulation avec et sans chimie



(a) 0800 UTC



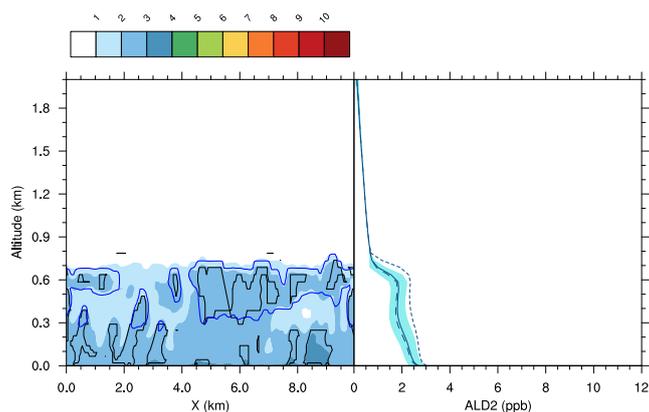
(b) 1200 UTC



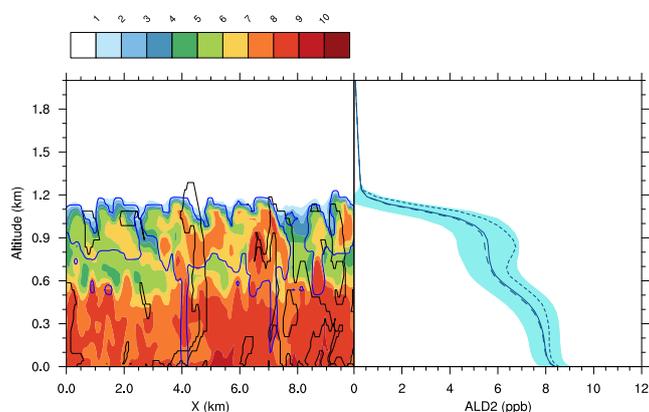
(c) 1600 UTC

FIGURE 6.6 – Similaire à la figure 6.2 mais pour la simulation anthropique avec chimie aqueuse.

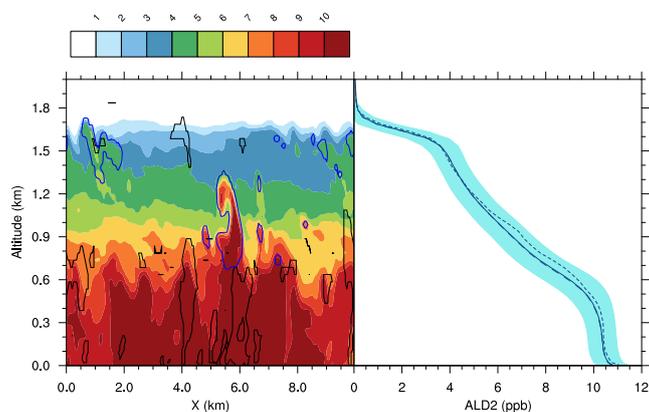
aqueuse, leurs différences relatives sont montrées sur la figure 6.8 pour les aldéhydes  $C > 2$  pour trois échéances. L'ajout de la chimie en phase aqueuse résulte en une baisse



(a) 0800 UTC



(b) 1200 UTC



(c) 1600 UTC

FIGURE 6.7 – Identique à la figure 6.3 mais pour l'espèce ALD2 (ppb) dans la simulation anthropique avec activation de la chimie aqueuse

de concentrations des aldéhydes  $C > 2$  de 2 % à 0800 UTC au maximum de couverture nuageuse à 600 m. Cette baisse concerne la moyenne des concentrations dans les thermiques mais aussi sur le domaine total et résulte de la solubilité des aldéhydes dans l'eau

liquide. A 1200 UTC, la chimie aqueuse a pour conséquence l'augmentation des concentrations de la surface à 900 m d'altitude dans les ascendances et dans l'environnement. La baisse des concentrations de OH impliquant une diminution de la réaction d'oxydation des aldéhydes a un impact plus important sur les rapports de mélange des aldéhydes que leur solubilité. Toutefois, au-delà de 900 m, le contenu en eau liquide est important et induit une baisse de 2% des concentrations de ALD2 dans les thermiques. La situation est similaire à 1600 UTC où la chimie aqueuse implique une hausse de près de 4% de la concentration moyenne de ALD2 sur le domaine et dans les ascendances.

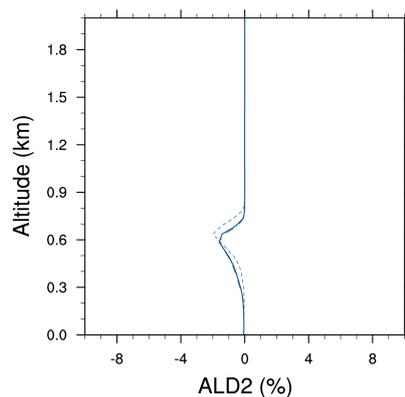
### 6.1.2 Perturbations des réactions de OH par la phase aqueuse

La redistribution particulière des composés en couche limite étudiée précédemment dépend de la solubilité des espèces considérées. Dans le cas biogénique, les espèces étudiées sont l'isoprène, non soluble dans l'eau, et le radical OH ayant une solubilité modérée. La chimie en phase aqueuse peut ainsi amplifier le phénomène de ségrégation abordé pour la phase gazeuse dans le chapitre précédent.

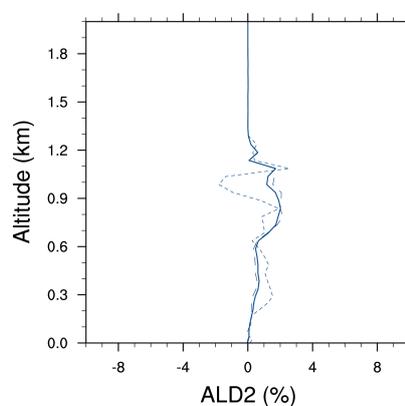
La ségrégation est majoritairement négative au sommet de la couche limite de 0700 à 1700 UTC pour le cas biogénique avec chimie aqueuse (Figure 6.9). Des valeurs maximales atteignant -70 % sont calculées à 1500 UTC au niveau de la frontière entre couche limite et troposphère libre. Une hypothèse de mélange parfait conduirait à une surestimation de près de 70 % du taux de réaction de l'oxydation de l'isoprène par le radical OH au sommet de la couche nuageuse. Ce calcul est comparable, quoique supérieur, à l'étude de [Li et al. \(2017\)](#) dans laquelle une ségrégation maximale de -55% entre l'isoprène et le radical OH a été calculée dans la couche nuageuse.

Les fortes valeurs de ségrégation montrent l'intensité des anomalies à l'intérieur des thermiques par rapport à l'environnement. D'une part, la chimie en phase aqueuse implique une diminution des rapports de mélange de OH dans les thermiques nuageuses. Ceci explique les anomalies négatives de OH dans les ascendances. D'autre part, la baisse de concentration de OH donne une plus longue durée de vie à l'isoprène dans les ascendances. Ainsi, les thermiques sont plus concentrées en isoprène et les anomalies à l'intérieur des ascendances sont positives tout le long de la simulation. Les covariances d'isoprène et de OH sont donc opposées en signe et leur produit (Équation 3.14) explique le signe négatif de la ségrégation.

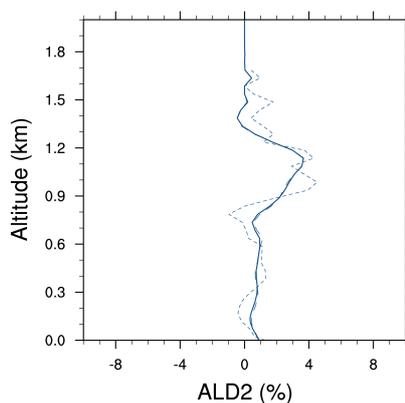
Dans la simulation biogénique avec chimie aqueuse, une ségrégation positive est simulée dans les basses couches de la couche limite de 1400 à 1800 UTC (Figure 6.9).



(a) 0800 UTC



(b) 1200 UTC



(c) 1600 UTC

FIGURE 6.8 – Similaire à la figure 6.2 mais pour les aldéhydes C>2 dans la simulation anthropique avec chimie aqueuse.

L'explication est similaire à la simulation biogénique avec chimie gazeuse seulement, à savoir un ralentissement de la destruction de OH dans l'après-midi et plus particulièrement

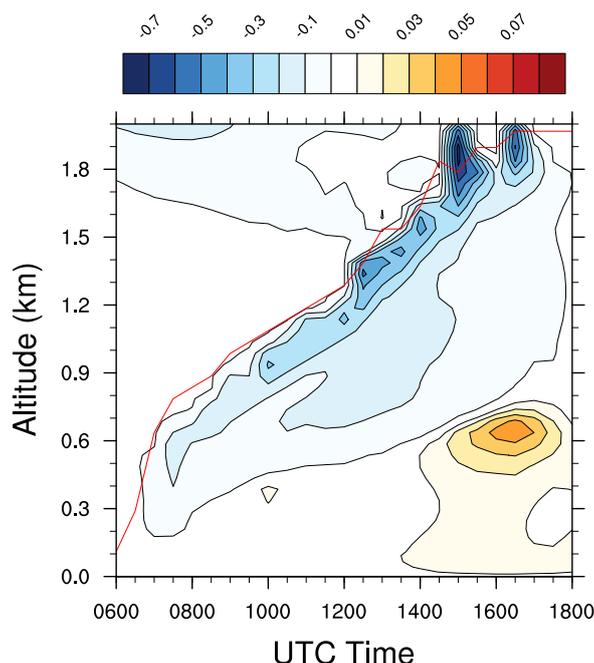


FIGURE 6.9 – Évolution diurne de la ségrégation entre l'isoprène et OH dans le cas biogénique avec activation de la chimie aqueuse. La hauteur de couche limite est représentée en rouge et calculée à l'aide de la méthode utilisant le traceur passif.

dans les thermiques. La ségrégation positive est donc le résultat d'anomalies positives pour l'isoprène et le radical OH.

En environnement anthropique (Figure 6.10), la ségrégation positive simulée dans les premiers niveaux du modèle avant 0900 UTC résulte de l'application des émissions anthropiques, similairement au cas où seule la chimie gazeuse est considérée. Pour le reste de la simulation, l'essentiel de la ségrégation se passe dans la partie haute de la couche limite. Des valeurs positives de ségrégation sont simulées de 0700 à 1200 UTC à la frontière entre couche limite et troposphère libre, avec un maximum de +10 % à 1000 UTC. C'est une conséquence du transport des aldéhydes par les thermiques (Figure 6.7), et donc des anomalies de concentration positives au sein des ascendances. Simultanément, le radical OH est plus présent dans les thermiques au-dessus des nuages et conduit à des anomalies positives, comme cela a été discuté pour l'échéance de 0800 UTC précédemment. A partir de 1200 UTC, les thermiques ont des concentrations de ALD2 et de OH supérieures à leur environnement (Figures 6.5 et 6.7), ce qui explique la ségrégation positive entre +2 et +4 % simulée au milieu de la couche limite. Près de la troposphère libre, la présence de nuages est importante et les transferts des précurseurs de OH vers la phase aqueuse également. Les anomalies de concentrations de OH sont négatives au sein des ascendances et créent une ségrégation négative de 1200 à 1700 UTC au sommet de la couche limite.

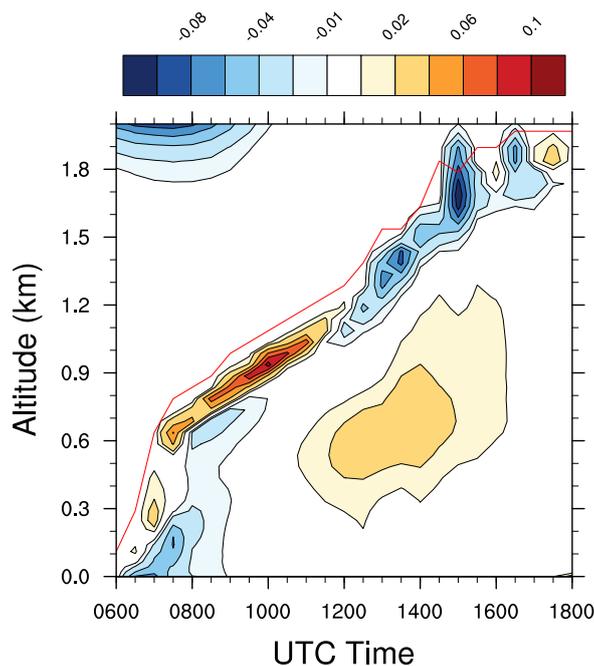


FIGURE 6.10 – Identique à la figure 6.9 pour le coefficient de ségrégation  $I_s$  entre ALD2 et OH dans le cas anthropique avec activation de la chimie aqueuse.

La ségrégation des deux simulations avec chimie aqueuse est particulièrement importante au sommet de la couche limite et peu élevée dans le reste du domaine durant la journée. En environnement biogénique et avec chimie aqueuse, la ségrégation causée par le transport turbulent des espèces peut réduire la réaction d'oxydation de l'isoprène par OH de près de 70 %. Cette valeur est supérieure aux résultats de la simulation avec chimie gazeuse seulement. L'ajout de la chimie aqueuse a donc doublé la ségrégation de l'isoprène et de OH dans la couche nuageuse. En milieu urbain avec prise en compte de la chimie aqueuse, le mélange turbulent a des effets variables qui dépendent du temps. Jusqu'à 1200 UTC, le transport concomitant de ALD2 et de précurseurs de OH par les thermiques peut augmenter la réaction entre les deux de 10 %. Passé 1200 UTC, la chimie en phase aqueuse sépare les composés et réduit jusqu'à 10 % la réaction entre ALD2 et le radical OH au sommet de la couche nuageuse.

## 6.2 Impact de la chimie aqueuse sur les sources et puits du radical OH

### 6.2.1 Bilan chimique de OH dans les thermiques et dans l'environnement

Pour quantifier les termes de transfert entre phases gazeuses et aqueuses et identifier les principales sources et puits du radical OH, le bilan chimique de OH en phase gazeuse est étudié à 20 m et 1200 m pour les deux cas biogénique et anthropique avec chimie aqueuse (Figures 6.11 et 6.12). Pour étudier l'impact de la chimie en phase aqueuse, les bilans sont réalisés aux mêmes altitudes que ceux obtenus en ne considérant que la phase gazeuse. Comme dans le chapitre précédent, les thermiques et le reste de l'environnement sont distingués.

En environnement biogénique avec chimie aqueuse (figure 6.11a), l'isoprène est le puits principal du radical OH et représente 41.9 % de la perte totale dans les thermiques et 29.5 % dans les zones sans thermiques. Le monoxyde de carbone CO est le deuxième composé réagissant le plus avec OH avec 13.4 % de la destruction dans les thermiques et 17.0 % dans le reste de l'environnement. Les contributions des réactifs du radical OH sont similaires en surface à celles sans chimie aqueuse pour l'échéance de 1200 UTC. La réaction des radicaux peroxydes  $RO_2$  avec  $HO_2$  est le principal terme de production du radical OH et contribue à 36.1 % (resp. 43.4 %) de la production dans les thermiques (resp. le reste de l'environnement). La production de OH est ensuite assurée par la réaction entre NO et  $HO_2$  (35% dans les thermiques et 18.9 dans l'environnement) et la réaction entre  $O^1D$  et  $H_2O$  (21.3 % dans les thermiques et 27.6% dans le reste du domaine). Les termes de production de OH sont similaires à ceux calculés avec la chimie en phase gazeuse seulement. Les productions absolues de OH par  $RO_2 + HO_2$  et  $O^1D + H_2$  sont toutefois inférieures dans la simulation avec chimie en phase aqueuse. Les thermiques étant plus concentrés en composés chimiques, les termes de production et de destruction instantanés y sont plus importants.

A 1200 m (Figure 6.11b), le monoxyde de carbone est l'espèce qui réagit le plus avec le radical OH dans les thermiques (26.8 % de la destruction totale) et dans l'environnement (36.6 % de la destruction). Le méthane est le deuxième puits de OH à cette altitude (12.1 % dans les ascendances et 18.4 % dans les zones sans thermiques). Ce sont les espèces ayant des temps de vie grands, et donc des concentrations suffisamment grandes,

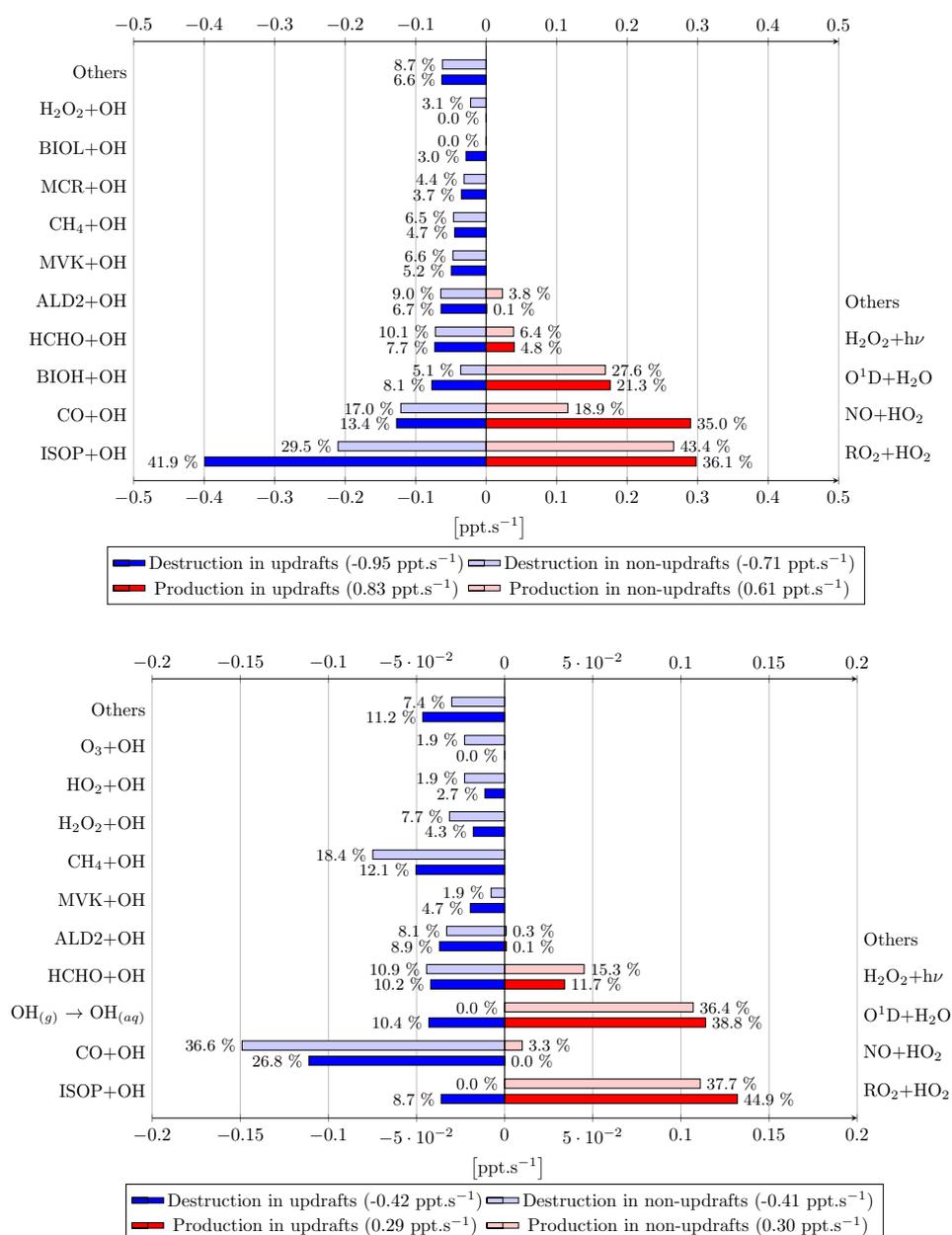


FIGURE 6.11 – Bilan chimique du radical OH en phase gazeuse à 1200 UTC pour le cas biogénique avec chimie aqueuse moyenné à (a) 20 m (a) et (b) 1200 m. Les termes de destruction (resp. production) sont en rouge (resp. bleu) pour les thermiques et rouge (resp. bleu) pale pour l’environnement. La longueur des barres détermine la valeur absolue et les pourcentages la valeur relative. Le total des termes de destruction et production est donné par le nombre entre parenthèses dans la légende. Les noms des espèces chimiques sont ceux du mécanisme chimique ReLACS 3.0

qui réagissent avec OH à 1200 m. Le terme de transfert de masse vers la phase aqueuse représente 10.4 % de la consommation de OH dans les thermiques, reflétant la solubilité modérée de OH dans l’eau. Les productions majoritaires de OH à 1200 m sont celles par

les réactions  $\text{RO}_2 + \text{HO}_2$ , supérieure dans les thermiques (44.9 % de la production totale) par rapport à l'environnement (37.7 %), et  $\text{O}^1\text{D} + \text{H}_2\text{O}$ . Bien que la production par les radicaux peroxy  $\text{RO}_2$  reste importante dans cette simulation, elle est moindre en valeur absolue que celle dans la simulation en phase gazeuse, en lien avec une diminution des concentrations de  $\text{HO}_2$  au sein de la couche limite.

Que l'on se situe dans les thermiques ou bien dans le reste du domaine, le bilan chimique du radical OH montre une perte nette de OH à la surface et à 1200 m d'altitude. Les valeurs absolues de production et de destruction instantanées de OH dans les thermiques sont inférieures à celles du cas considérant la chimie gazeuse uniquement, particulièrement à 1200 m. Dans cette simulation, la chimie aqueuse diminue la réactivité au sein des ascendances mais qui restent plus réactives que l'environnement.

Le bilan chimique du radical OH a également été étudié par [Li et al. \(2017\)](#). Cependant, le radical OH a été considéré sous sa forme totale (phase gazeuse + phase aqueuse). En conséquence, les termes de transferts de masse sont absents du bilan. Il n'est donc pas possible de comparer les valeurs des contributions de chaque terme source et puits entre leur étude et celle-ci. Toutefois, il est possible de comparer l'évolution de certains termes entre la simulation avec phase gazeuse seulement et avec phase aqueuse. Ainsi, [Li et al. \(2017\)](#) ont déterminé que les taux de destruction liés au monoxyde de carbone, au formaldéhyde et à l'isoprène étaient inférieurs lorsque la réactivité aqueuse était prise en compte à cause de la diminution des concentrations du radical OH. De plus, les formations de OH via les réactions  $\text{HO}_2 + \text{O}_3$  et  $\text{HO}_2 + \text{NO}$  sont moins efficaces avec la chimie aqueuse en raison de la dissolution des radicaux  $\text{HO}_2$  dans les gouttelettes d'eau liquide. Ces résultats se retrouvent en comparant les bilans chimiques de OH en phase gazeuse seulement (Figure 5.9b) et avec la chimie aqueuse (Figure 6.11b).

La figure 6.12 montre le bilan en phase gazeuse de OH moyen à 20 m pour le cas anthropique avec chimie aqueuse. Les termes de production et de destruction au sein des thermiques sont supérieurs à ceux de l'environnement. A 20m, la production est assurée principalement par la réaction entre NO et  $\text{HO}_2$  à hauteur de 80.6 % de la production dans les thermiques et 73.7 % pour le reste du domaine. Le deuxième terme de production est celui de la réaction  $\text{O}^1\text{D} + \text{H}_2\text{O}$  représentant 13.1 % de la production dans les ascendances et 16.5 % de celle dans l'environnement. Les autres voies de production ont des contributions plus faibles que les deux réactions citées. Les puits principaux de OH dans cette simulation sont représentés par les aldéhydes  $\text{C}>2$  (21.6 % de la destruction totale dans les thermiques et 25.8 % dans l'environnement) et par le monoxyde de carbone CO (16.9 % dans les thermiques et 18.7 % dans le reste du domaine). Peu de différences sont

à noter entre les résultats du bilan à 20 m entre les simulations anthropiques avec et sans chimie aqueuse, exceptée une baisse des valeurs absolues de production et de destruction totale principalement dans les thermiques.

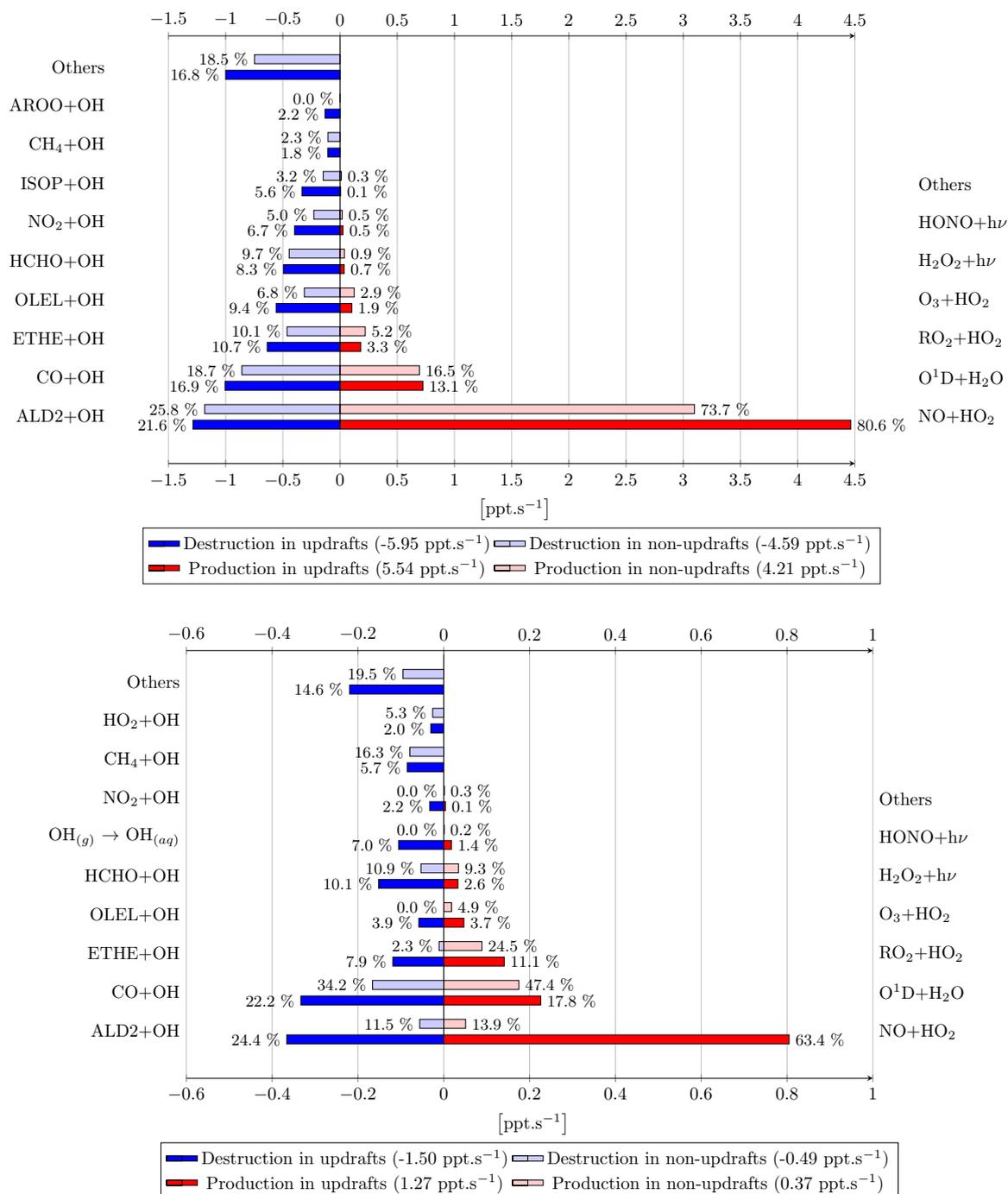


FIGURE 6.12 – Identique à la figure 6.11 mais pour la simulation anthropique avec chimie aqueuse

Le bilan de OH à 1200 m (Figure 6.12b) montre la prépondérance des espèces à durée

de vie plus grande que le temps de transport par la turbulence ou étant produit par des réactions chimiques. C'est le cas pour ALD2 qui représente le puits majoritaire de OH avec 24.4 % de la destruction totale des thermiques du aux aldéhydes et seulement 11.5 % dans le reste du domaine, et pour CO (22.2 % dans les ascendances et 34.2 % dans l'environnement). Le terme de transfert de masse vers la phase aqueuse représente 7% de la destruction totale de OH au sein des thermiques. La production de OH est dominée à cette altitude par la réaction entre NO et HO<sub>2</sub> (63.4% de la production totale dans les thermiques et 13.9 % dans l'environnement), et par la réaction entre O<sup>1</sup>D et H<sub>2</sub>O.

Similairement au cas biogénique, les thermiques transportent de l'air caractérisé par des taux de production et de destruction supérieurs à ceux du reste du domaine, ce sont donc des zones privilégiées de réactivité et particulièrement pour le radical OH. En moyenne sur le domaine, le bilan de OH montre une perte nette de radical OH à 1200 m, les taux de destruction étant supérieurs à ceux de production. L'ensemble de ces taux est inférieur lorsque la chimie aqueuse est considérée, en lien avec les baisses de concentrations de OH discutées précédemment. Les contributions relatives des différents composés chimiques à ce bilan sont toutefois similaires avec ou sans chimie aqueuse.

## 6.2.2 Réactivité de OH en phase gazeuse

L'évolution temporelle de la réactivité du radical OH à 20 m dans le cas biogénique avec chimie aqueuse est montrée Figure 6.13. Elle présente un cycle diurne semblable à celui simulé lors de la simulation biogénique où seule la chimie gazeuse est prise en compte. La réactivité est maximale à midi en raison du cycle diurne d'émissions chimiques et de l'activité photochimique. Bien que similaire au cas sans chimie aqueuse, la réactivité du radical OH à 20 m montre des différences dans la simulation biogénique avec chimie aqueuse. Elle est égale à 5.7 s<sup>-1</sup> à 1200 UTC dans les thermiques, 4.05 s<sup>-1</sup> dans l'environnement et 4.3 s<sup>-1</sup> moyennée sur le domaine et vaut respectivement 6.0 s<sup>-1</sup>, 4.25 s<sup>-1</sup> et 4.55 s<sup>-1</sup> dans les thermiques, l'environnement et en moyenne sur le domaine dans la simulation sans chimie en phase aqueuse. En conséquence, la chimie en phase aqueuse tend à réduire la réactivité du radical OH, notamment à la surface.

La figure 6.14 présente l'erreur relative moyenne  $E_R^{OH}$  calculée selon 3.19b et avec le terme de ségrégation calculé par rapport aux moyennes des concentrations de réactifs de OH sur la couche limite (Équation 3.14). L'évolution diurne de  $E_R^{OH}$  montre une faible influence de la turbulence sur la réactivité en début et fin de simulation. Elle est négative sur la plupart de la durée de la simulation et maximale en début d'après-midi, avec une

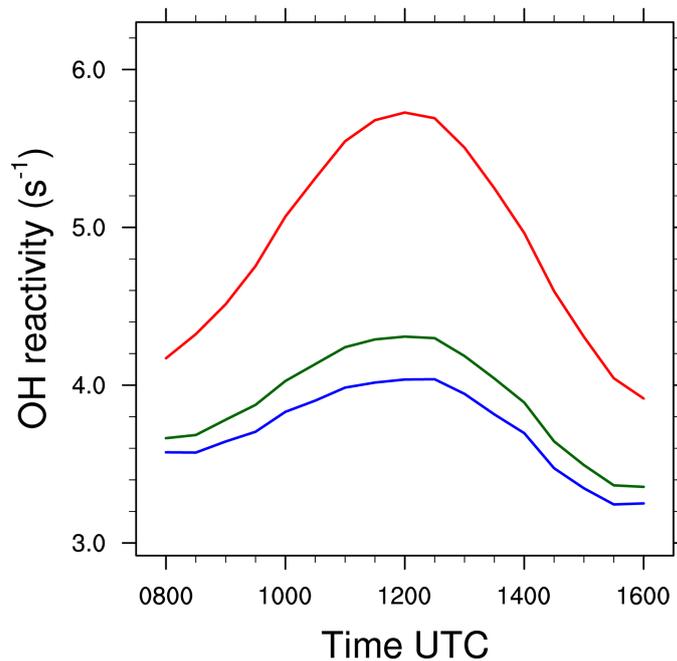


FIGURE 6.13 – Réactivité de OH ( $\text{s}^{-1}$ ) dans les thermiques (rouge), dans l’environnement (bleu) et moyenné sur le domaine (vert) à 20 m pour le cas biogénique avec chimie aqueuse.

valeur proche de -10 % à 1430 UTC. Ces résultats suggèrent que ne pas tenir compte de l’impact du mélange turbulent sur la redistribution des composés peut amener à surestimer la réactivité totale du radical OH de 10 %. L’évolution temporelle de  $E_R^{OH}$  est très proche de celle calculée sans chimie aqueuse, et les valeurs avec chimie aqueuse sont légèrement supérieures. Dans le cadre de cette simulation, la chimie aqueuse ne modifie pas de manière significative la réactivité du radical OH lorsque la réactivité est considérée sur l’ensemble de la couche limite. Cependant, la chimie en phase aqueuse peut créer localement des zones de ségrégation importante entre OH et ses réactifs et donc diminuer sa réactivité en phase gazeuse.

La réactivité totale du radical OH dans la simulation anthropique avec chimie aqueuse à 20 m est montrée sur la figure 6.15. Elle augmente de manière continue le long de la simulation et vaut près de  $11.5 \text{ s}^{-1}$  à 0800 UTC et  $14 \text{ s}^{-1}$  à 1600 UTC en moyenne sur tout le domaine. Comme les concentrations sont généralement supérieures dans les thermiques par rapport à l’environnement, la réactivité de OH y est plus importante. Elle est égale à  $14.5 \text{ s}^{-1}$  à 0800 UTC dans les thermiques et à  $17.5 \text{ s}^{-1}$  à 1600 UTC. A la différence de la simulation biogénique avec chimie aqueuse, cette dernière semble ne pas avoir d’impact sur la réactivité de OH à 20 m d’altitude dans l’environnement urbain. Ce résultat est confirmé par l’évolution temporelle de l’erreur moyenne relative faite sur la réactivité

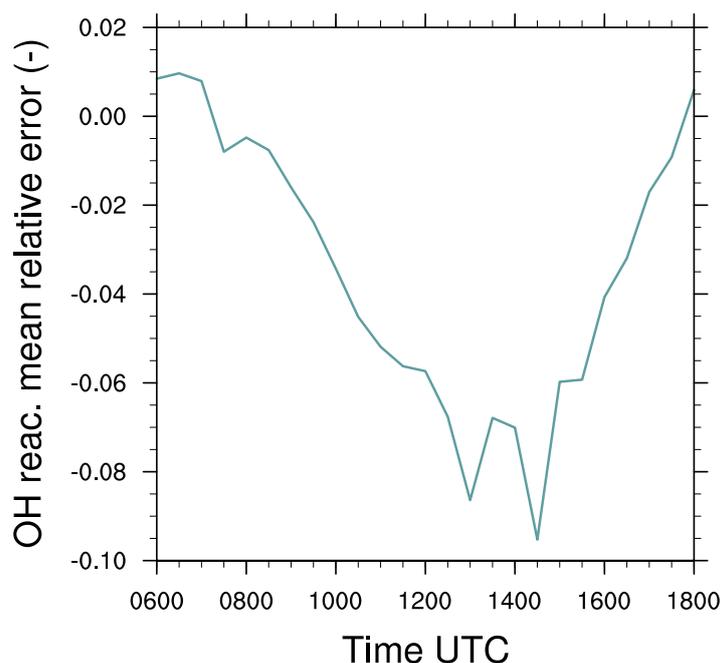


FIGURE 6.14 – Évolution temporelle de l’erreur relative moyenne  $E_R^{OH}$  faite sur la réactivité de OH pour le cas biogénique avec chimie aqueuse.

totale de OH dans le cadre de la simulation anthropique avec chimie aqueuse (Figure 6.16). Les valeurs de  $E_R^{OH}$  sont quasiment identiques à celles de la simulation anthropique sans chimie aqueuse.

Au vu des deux simulations étudiées dans ce chapitre, il ressort que les valeurs calculées de ségrégation, parfois importantes dans la couche nuageuse, n’ont pas nécessairement un impact significatif sur la réactivité totale du radical OH et donc sur l’erreur commise en négligeant le mélange turbulent. Plusieurs raisons expliquent ce phénomène et sont déduites des équations 3.10 et 3.19b. Tout d’abord, les concentrations de l’espèce réactive vis-à-vis de OH doivent être importantes pour ne pas que le taux de réaction correspondant soit négligeable. Ensuite, le radical OH et cette espèce doivent réagir efficacement, c’est-à-dire que la constante de réaction entre ce composé et OH doit être important. Enfin, les effets de ségrégation entre cette espèce et OH doivent être eux aussi importants mais également assez étendus sur la couche limite puisque considérer des opérateurs de moyenne dans le calcul de l’erreur (Équation 3.19b) tend à supprimer les valeurs extrêmes.

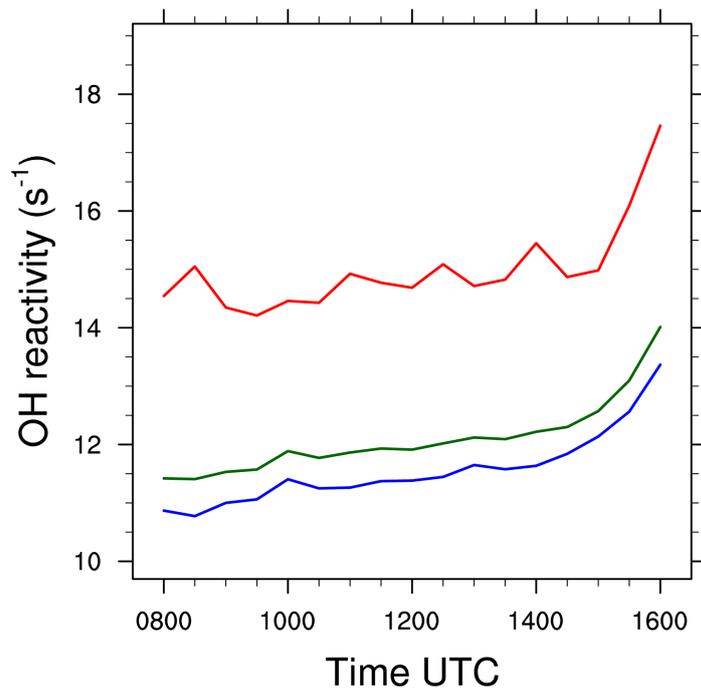


FIGURE 6.15 – Identique à la figure 6.13 pour le cas anthropique

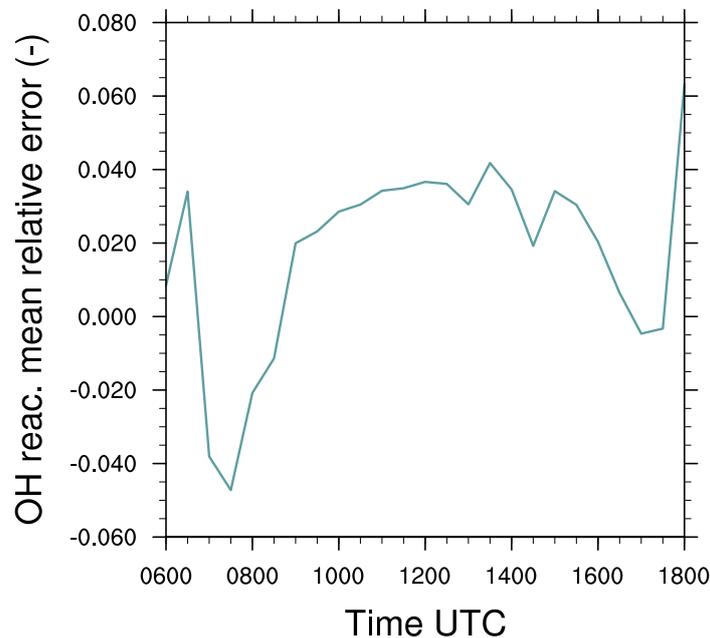


FIGURE 6.16 – Évolution temporelle de l'erreur relative moyenne  $E_R^{OH}$  faite sur la réactivité de OH pour le cas anthropique avec chimie aqueuse.

### 6.3 Conclusions

Ces simulations numériques, effectuées grâce au modèle Meso-NH, ont permis d'étudier l'impact de la chimie en phase aqueuse sur la capacité oxydante de l'atmosphère. La

représentation de la chimie en phase gazeuse et aqueuse est assurée par le mécanisme chimique détaillé ReLACS 3.0. Dans le cadre de deux environnements chimiques biogéniques et anthropiques, l'influence de la chimie en phase aqueuse sur le transport turbulent de composés en phase gazeuse est étudiée, ainsi que la modification de la réactivité du radical OH.

Le développement de thermiques conduisant à la formation de nuages, la prise en compte de la chimie aqueuse modifie le transport turbulent des composés. Pour un composé soluble, l'impact de la chimie en phase aqueuse dépend des réactions se déroulant au sein de gouttelettes de pluie ou de nuages. Le radical OH, soluble dans l'eau, est une espèce réactive également dans l'eau liquide et la phase aqueuse correspond à une perte nette pour la forme gazeuse. Les nuages se formant grâce aux thermiques, les ascendances sont caractérisées par une modification plus importante des rapports de mélange de OH. Les termes de transfert de masse vers la phase aqueuse contribuent à 10.4 % de la destruction totale du radical OH dans la partie nuageuse des thermiques en environnement naturel et à 7 % pour le cas anthropique. Dans un environnement biogénique, la chimie aqueuse peut amener à une diminution de près de 60 % des rapports de mélange de OH dans les thermiques au sein de la couche nuageuse par rapport à un cas sans chimie aqueuse, et une baisse de 20 % en environnement urbain.

La solubilité des précurseurs de OH a également un impact sur ses réactifs, solubles ou non. Pour le cas naturel, cela conduit à une augmentation des rapports de mélange d'isoprène de 30 % en moyenne sur le domaine. En environnement anthropique, les aldéhydes ont des rapports de mélange augmentés de 4 % en moyenne sur le domaine du fait de l'activation de la chimie en phase aqueuse. La diminution des concentrations de OH d'une part et l'augmentation de celles de ses réactifs favorise la séparation de ces composés dans la couche nuageuse initiée par le transport turbulent. En conséquence, la réaction d'oxydation de l'isoprène par le radical OH peut être réduite de 70 % au sommet de la couche nuageuse dans le cas biogénique comparativement à un cas où le mélange turbulent serait négligé. Pour le cas anthropique, l'impact sur la réaction entre les aldéhydes  $C > 2$  et OH est fonction du temps. Du début de la simulation jusqu'à 1200 UTC, cette réaction est augmentée de 10 % au niveau du sommet de la couche limite et diminuée de 10 % après 1200 UTC jusqu'à la fin de la simulation.

La hausse de la réactivité initiée par le transport par la turbulence de précurseurs de OH est prépondérante sur la diminution de réactivité due à la perte de OH au profit de la phase aqueuse. Cela implique que les thermiques sont des zones de réaction privilégiées dans la couche limite convective. Dans les deux cas anthropique et biogénique, la réactivité

totale de OH est supérieure au sein des thermiques à celle de l'environnement. La modification des taux de réaction par la turbulence en comparaison avec un cas parfaitement mélangé a des conséquences sur la réactivité de OH. Il a été calculé une surestimation de la réactivité totale de OH proche de 10 % en raison du mélange turbulent et de la chimie aqueuse pour le cas naturel. Cette valeur est supérieure au cas où seule la chimie gazeuse est considérée, la phase aqueuse augmente donc la ségrégation des composés en couche limite. En environnement urbain, la chimie aqueuse semble ne pas avoir d'incidence sur la réactivité totale de OH considérée en moyenne sur l'ensemble de la couche limite. L'erreur commise sur cette dernière étant calculée sur l'ensemble de la couche limite, les valeurs moyennes en résultant ont lissé les valeurs modérées de ségrégation simulées entre le radical OH et les aldéhydes  $C>2$  sur une couche d'une faible amplitude verticale de 200m. Toutefois, la chimie en phase aqueuse peut séparer de manière significative OH et ses réactifs et diminuer localement sa réactivité en phase gazeuse.

Points essentiels du chapitre :

- En présence de phase aqueuse, les concentrations de OH diminuent jusqu'à 28% (resp. 10%) en moyenne sur le domaine simulé à 1200 UTC dans un environnement chimique biogénique (resp. anthropique). La capacité oxydante de l'atmosphère simulée diminue. En conséquence, les concentrations des espèces réagissant avec OH augmentent (de 30% pour l'isoprène, de 3% pour les aldéhydes C>2)
- La chimie en phase aqueuse augmente la ségrégation par les thermiques entre l'isoprène et OH jusqu'à -70% dans une couche d'environ 200 m au sommet de la couche limite. Elle induit un changement de signe de la ségrégation de -8% à +10% entre les aldéhydes C>2 et OH dans le cas anthropique à des altitudes similaires.
- La réactivité atmosphérique calculée à partir du radical OH reste plus importante dans les thermiques que dans l'environnement non convectif. Négliger l'influence des thermiques nuageux (transport et réactions chimiques en phases aqueuse) implique une surestimation de 10% (resp. sous-estimation de -5%) dans un environnement dominé par les émissions biogéniques (resp. anthropiques).
- L'effet des thermiques nuageux est moindre sur la réactivité totale de OH dans le cas urbain en raison de la ségrégation modérée calculée entre OH et les aldéhydes C>2 sur une couche nuageuse de faible dimension (200 m). Ces valeurs de ségrégation tendent à disparaître lorsque l'erreur sur la réactivité de OH est calculée sur l'ensemble de la couche limite.

## CHAPITRE 7

---

# Conclusions et perspectives

---

La représentation de la turbulence dans les modèles globaux ou régionaux est paramétrée en raison de la petite échelle des processus turbulents comparativement aux mailles utilisées par les modèles. La variabilité spatiale des composés chimiques est ainsi négligée au sein d'une maille. L'hypothèse de mélange parfait et immédiat qui en découle, utilisée dans de tels modèles, conduit à des erreurs sur la réactivité chimique. L'objectif de ces travaux de thèse a été de quantifier l'impact du mélange turbulent d'espèces chimiques sur la réactivité chimique en couche limite convective d'Afrique de l'Ouest. Pour ce faire, le modèle atmosphérique de recherche Meso-NH a été utilisé pour réaliser des simulations à fine échelle couplées à un mécanisme détaillé de chimie atmosphérique incluant la réactivité en phase gazeuse et aqueuse. La fine résolution de la grille du modèle a été choisie pour représenter explicitement les thermiques spatialement et temporellement. L'identification des thermiques se fait par une méthode d'échantillonnage conditionnel basée sur l'utilisation d'un traceur passif à décroissance du premier ordre. L'étude de l'impact des thermiques sur la redistribution d'espèces chimiques, mais aussi les conséquences sur la réactivité de OH, est réalisée dans deux environnements chimiques distincts. Le premier représente un environnement naturel influencé par des émissions biogéniques et le second simule un environnement urbain plus contrasté dominé par les émissions anthropiques de Cotonou (Bénin).

La première étude a été consacrée à l'étude des impacts du mélange turbulent sur la redistribution d'espèces chimiques en phase gazeuse et aux conséquences sur la réactivité de OH pour les deux cas biogénique et anthropique. Les premiers résultats ont montré un transport différencié par les thermiques suivant le temps de vie chimique des composés considérés, représenté par le nombre de Damköhler. Cela crée un mélange non-homogène

de composés en couche limite, et influence les taux de réactions moyens entre composés réactifs. Les deux simulations ont révélé que le transport turbulent avait le plus d'impact sur la ségrégation au sommet de la couche limite, avec des signes opposés selon l'environnement chimique. Par exemple, dans le cas naturel, une diminution effective maximale de 30% de la réaction entre l'isoprène et OH est calculée comparée à un cas où le mélange serait parfait. Dans le cas anthropique, la réduction de la réaction d'oxydation des aldéhydes  $C > 2$  par le radical OH peut atteindre 8% en surface dans les premières heures du jour tandis que la réaction est augmentée jusqu'à 16% au sommet de la couche limite durant une grande partie de la simulation lorsque comparé au cas où les concentrations sont parfaitement homogènes.

Dans les deux cas, le transport par la turbulence conduit à une différence de réactivité dans les thermiques ou à l'extérieur. Il a été trouvé que les thermiques sont des zones de réaction privilégiées dans la couche limite convective, correspondant à des régions où la réactivité chimique est la plus importante. La différence de régimes chimiques entre l'intérieur et l'extérieur des thermiques est particulièrement visible pour le radical OH dont les précurseurs sont soit transportés par les thermiques soit créés dans les thermiques. La réactivité du radical OH, et donc la capacité oxydante de l'atmosphère, est supérieure de 15 à 40% dans les thermiques comparés à leur environnements en fonction du moment considéré. Pour le cas biogénique, les principaux précurseurs du radical OH en surface sont des radicaux issus de l'oxydation de l'isoprène et de ses produits d'oxydation tandis que la production par la photolyse de l'ozone devient prépondérante avec l'altitude. Dans le cas urbain, le radical OH est assurée par la réaction entre NO et HO<sub>2</sub> sur l'ensemble de la couche limite.

L'impact total de la turbulence sur les concentrations de OH et sa réactivité dépend de l'environnement chimique considéré. Dans un environnement biogénique avec de faibles rapports de mélange de OH variant de 0.18 à 0.24 ppt, les structures turbulentes ont peu d'impact sur la redistribution de OH en couche limite. C'est une conséquence du recyclage de OH initié par les radicaux peroxydes formés lors de l'oxydation des BVOC. Dans le cas urbain, où les rapports de mélange du radical OH sont compris entre 0.26 et 0.50 ppt, la turbulence a un impact significatif sur la distribution spatiale de OH et de ses précurseurs dont les concentrations sont maximales au sein des thermiques.

Les résultats montrent qu'en environnement naturel, la réactivité effective de OH (prenant en compte la ségrégation due aux mouvements turbulents) est inférieure de 9% au maximum à la réactivité de OH calculée à l'aide de valeurs moyennées sur l'ensemble de la couche limite. Prendre en compte le mélange inhomogène entre le radical OH et ses

ré. actifs dans des modèles régionaux ou globaux réduirait la réactivité calculée de OH et accroître les écarts avec les réactivités de OH mesurées. En environnement anthropique, l'erreur relative moyenne est positive mais moins prononcée, ce qui implique que la ségrégation des masses d'air par la turbulence augmente la réactivité calculée de OH. Considérer les effets des mouvements turbulents pourrait réduire l'écart entre les réactivités de OH calculées et mesurées. Cependant, il est peu probable que la ségrégation seule puisse résoudre les sous-estimations de la réactivité calculée du radical OH.

L'impact des nuages est seulement dynamique dans la première étude. Cependant, de nombreuses études ont démontré que la phase aqueuse pouvait avoir un impact significatif sur les concentrations d'espèces solubles comme le formaldéhyde ou le peroxyde d'hydrogène. La solubilité du radical OH et sa réactivité en phase aqueuse peut également conduire à une baisse de la capacité oxydante de l'atmosphère. L'ajout de la réactivité en phase aqueuse dans la deuxième étude a donc permis de mieux connaître son impact sur le transport de composés par les thermiques et sur la réactivité chimique du radical OH en couche limite convective.

Les résultats de cette deuxième étude ont montré que la réactivité aqueuse entraîne à une perte nette de radical OH sous forme gazeuse dans les deux environnements, l'équilibre des transferts de masse depuis et vers les gouttelettes étant favorable à la phase aqueuse. Il a été calculé que le transfert de OH vers l'eau liquide pouvait contribuer à 10.4 % de la destruction totale du radical OH dans la partie nuageuse des thermiques dans le cas naturel, et à 7 % pour le cas anthropique. Cette perte de OH s'accompagne de diminution de ses rapports de mélange puisque ceux-ci baissent dans la partie nuageuse des thermiques jusqu'à 60% en environnement biogénique et jusqu'à 20% en environnement anthropique comparé aux simulations sans chimie aqueuse. Ce puits de OH implique une modification de la capacité oxydante de la couche limite. Dans le cas naturel, la diminution des rapports de mélange de OH conduit à une augmentation de ceux de l'isoprène jusqu'à 30% en moyenne dans la partie nuageuse du domaine et jusqu'à 4% pour les aldéhydes  $C > 2$  dans le cas urbain. La ségrégation de OH et de ses réactifs est ainsi augmentée par l'ajout de la chimie aqueuse. Il a été calculé une réduction du taux de réaction entre l'isoprène et OH de 70% au maximum dans la couche nuageuse pour la simulation biogénique comparativement au cas où les espèces seraient considérées homogènes. Pour le cas anthropique, l'impact de la phase aqueuse est variable en fonction du temps. La réaction entre les aldéhydes et le radical OH est augmentée de 10% dans la couche nuageuse jusqu'au milieu de la journée et réduite de 10% ensuite jusqu'à la fin de la simulation.

Il ressort également de cette deuxième étude que le transport turbulent de précurseurs

de OH est important dans les thermiques. Cela implique que les concentrations de OH sont supérieures dans les ascendances, et que les réactions y sont plus efficaces. Dans les deux cas, la réactivité totale de OH a été trouvée plus importante dans les thermiques par rapport au reste du domaine. Lorsque les concentrations de composés sont supposées homogènes en couche limite que la chimie aqueuse n'est pas prise en compte, la réactivité totale de OH est surestimée de 10% pour le cas biogénique. La chimie en phase aqueuse a donc augmenté l'erreur faite sur les taux de réaction en négligeant la turbulence. Pour le cas urbain, la phase aqueuse n'a pas d'influence sur la réactivité totale de OH lorsqu'elle est moyennée sur le domaine. L'effet des thermiques nuageux est moindre sur la réactivité totale de OH dans le cas urbain en raison de la ségrégation modérée calculée entre OH et les aldéhydes  $C>2$  sur une couche nuageuse de faible dimension (200 m). L'influence de ces valeurs de ségrégation tend à disparaître lorsque l'erreur sur la réactivité de OH est calculée sur l'ensemble de la couche limite. En négligeant la turbulence et la réactivité aqueuse dans le cas anthropique, l'erreur commise sur la réactivité de OH varie entre -6% à 5%.

Ce travail de thèse démontre la faisabilité de simulations LES couplées à un mécanisme de chimie réactive, incluant la chimie en phase gazeuse et aqueuse. Il a permis d'évaluer l'impact de thermiques nuageuses sur la réactivité de OH et la capacité oxydante de l'atmosphère dans deux environnements chimiquement contrastés en saison humide. Les perspectives de ces travaux s'orientent en deux axes, le premier concerne l'exploration possible de processus non pris en compte dans la présente étude et le deuxième axe concerne l'intégration des résultats de ces travaux dans le domaine de la physico-chimie de l'atmosphère.

Du point de vue de la simulation, plusieurs pistes d'améliorations ou d'explorations sont envisageables. Une étude récente (Nölscher et al., 2016) a mis en évidence les fortes disparités de réactivité de OH existantes entre saison sèche et humide sur une forêt tropicale. Une des perspectives intéressantes de ce travail serait de répéter cet exercice en considérant l'impact du mélange turbulent dans un régime dynamique différent. La présence de la ville dans ces simulations n'a été traitée que du point de vue des émissions chimiques. Intégrer les forçages dynamiques dus aux différences de flux de chaleur en surface permettrait d'étudier la sensibilité des résultats aux conditions de surface hétérogènes. Cette sensibilité à la surface s'est révélée assez significative lors de travaux de modélisation numérique réalisés sur une forêt tropicale en considérant alternativement des zones de savanes et de forêts (Ouwersloot et al., 2011). En effet, la ségrégation des espèces chimiques en couche limite s'est avérée dépendre fortement des hétérogénéités de flux de surface. Il serait intéressant de distinguer également les zones de subsidences, comme par

exemple avec la méthode [Park et al. \(2016\)](#). La troposphère étant le siège d'un régime chimique différent de celui de couche limite, cela permettrait de distinguer l'impact d'autres structures turbulentes sur le mélange de composés chimiques. Enfin, l'impact de la phase aqueuse n'a été étudié que du point de vue de son impact sur la phase gazeuse, le détail des réactions aqueuses n'ayant pas été étudié. Cependant, les réactions d'oxydation de la matière organique en phase aqueuse peuvent conduire à la formation d'acides ([Faust, 1994](#)) et peuvent également influencer le bilan des oxydants en phase gazeuse ([Monod and Carlier, 1999](#); [Tabazadeh et al., 2004](#)). L'étude de [Blando and Turpin \(2000\)](#) a pu mettre en évidence le rôle potentiel de telles réactions d'oxydation sur la formation d'aérosols organiques secondaires, notamment lors de l'évaporation du nuage ([Lim et al., 2005](#); [Gelencsér and Varga, 2005](#)). [Li et al. \(2017\)](#) ont pu déterminer que les acides organiques se formant dans les gouttelettes d'eau liquide et étant dégazés pouvaient être mélangés par la turbulence jusqu'en surface. Dans leur étude, les concentrations en surface d'acides organiques atteignent près de 20% de la valeur dans la couche nuageuse grâce aux structures turbulentes de la couche limite convective. Il serait intéressant d'étudier dans les deux simulations biogénique et anthropique de ces travaux de thèse l'apport de la chimie en phase aqueuse sur la formation d'acides et quantifier l'impact de la turbulence sur le transport de ces acides.

Afin d'intégrer les résultats de ces travaux dans le domaine de la physico-chimie de l'atmosphère, une perspective immédiate de ces travaux de thèse consisterait en un passage d'échelle. En d'autres termes, appliquer les corrections (i.e. la ségrégation) aux constantes de réactions effectives entre OH et ses réactifs pour prendre en compte l'impact de la turbulence sur le transport de composés chimiques. Cela pourrait être le cas dans des modèles de boîte en rejouant certaines des études expérimentales de la littérature qui démontrent des différences entre les observations et les simulations des concentrations de HO<sub>x</sub> ou bien de la réactivité de OH. Cela a par exemple été relevé lors de la campagne OP3 sur Bornéo ([Archibald et al., 2010](#)). Ces corrections peuvent être également implémentées dans des modèles régionaux et globaux (avec des mailles de 10 · 10 km par exemple) pour simuler des campagnes bien documentées.

Une limitation importante de cette étude réside dans l'absence de validation. Pour valider ces conclusions, différentes mesures expérimentales sont nécessaires. Il faudrait tout d'abord disposer de mesures de champs météorologiques comme la température potentielle, le contenu en vapeur d'eau et les trois composantes du vent pour identifier la présence de structures turbulentes comme les thermiques. Des mesures de concentrations d'espèces chimiques seraient aussi indispensables et permettraient de mettre en évidence les flux et covariances de composés comme les radicaux HO<sub>x</sub> et leurs principaux réactifs.

Cela concerne tout d'abord en milieu biogénique l'isoprène et ses produits d'oxydation, mais également les  $\text{NO}_x$  et des COV oxygénés en milieu urbain. Bien que ces paramètres soient fréquemment mesurés lors de mesures expérimentales, le principal enjeu demeure dans leur résolution spatiale et temporelle. En effet, caractériser les structures turbulentes nécessite des observations échantillonnant a minima le début du domaine inertiel du spectre d'énergie. Cela revient à disposer de mesures météorologiques et chimiques espacées de quelques dizaines de mètres au maximum. Compte tenu de la vitesse de vol d'avions de mesure ( $\approx 100 \text{ m.s}^{-1}$ ), une fréquence d'échantillonnage minimale de plusieurs Hertz serait nécessaire. L'utilisation de drones, moins chers et plus aisés à mettre en œuvre, peut s'avérer intéressante à condition que la contrainte spatiale reposant sur l'échantillonnage soit respectée. Cependant, de tels moyens d'observations devraient aussi respecter une distance suffisante de mesures pour échantillonner au moins une dizaine de fois les structures turbulentes afin de s'assurer de la représentativité des données collectées. Dans le cas de thermiques de couche limite convective de l'ordre de la centaine de mètres horizontalement tels que simulés dans cette étude, cette distance d'échantillonnage correspondrait a minima à une dizaine de kilomètres. De plus, les conclusions orientent vers un besoin de mesure au sommet de la couche limite convective, c'est-à-dire dans la région où la ségrégation entre composés chimiques est la plus importante. Une des perspectives pourrait être de combiner des données lidar ou issues de radiosondages, celles récoltées pendant la campagne AMMA par exemple, pour estimer la hauteur de couche limite et des mesures aéroportées.

Le modèle Meso-NH à l'échelle LES fait l'objet aujourd'hui d'études de plus en plus nombreuses portant sur des applications diverses comme l'étude de processus nuageux (Dauhut et al., 2016; Verrelle et al., 2017), l'étude des propriétés de la turbulence (Tomas, 2007; Honnert et al., 2011), l'étude des interactions entre la convection profonde et les processus de couche limite ou la turbulence (Couvreur et al., 2012; Rochetin et al., 2014; Verrelle et al., 2017) ou bien encore l'étude du climat urbain (Hidalgo et al., 2010).

Une perspective possible à moyen terme réside dans la réalisation de simulations longues sur de grands domaines à l'échelle LES incluant un mécanisme de chimie réactive afin d'étudier la pollution gazeuse et particulaire (comme les Aérosols Organiques Secondaires) à l'échelle d'une région. Cela pourrait par exemple être appliqué dans des régions mêlant des environnements biogénique et anthropique comme c'est le cas en Afrique de l'Ouest. Dans le cadre du projet DACCIWA, cette simulation pourrait considérer la bande côtière du Golfe de Guinée et simuler durant plusieurs jours ou semaines le devenir des émissions biogéniques et anthropiques ainsi que l'interaction des panaches urbains en cas réels. La principale limitation de cette simulation proviendrait des échelles des émissions

à prescrire. A ce jour, aucun cadastre d'émissions n'est disponible à l'échelle hectométrique, ou bien sont limités spatialement. Valider une telle simulation poserait également la question de la résolution spatiale et temporelle des mesures aéroportées discutées précédemment. Enfin, des simulations orientées vers l'étude du couplage entre chimie, aérosols et nuages permettrait de mieux évaluer la formation d'Aérosols Organiques Secondaires notamment par la chimie en phase aqueuse.



---

# Bibliographie

---

- Agustí-Panareda, A., Beljaars, A., Ahlgrimm, M., Balsamo, G., Bock, O., Forbes, R., Ghelli, A., Guichard, F., Köhler, M., Meynadier, R., and Morcrette, J.-J. (2010). The ECMWF re-analysis for the AMMA observational campaign. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 136(651) :1457–1472.
- Ancellet, G., Leclair de Bellevue, J., Mari, C., Nedelec, P., Kukui, A., Borbon, A., and Perros, P. (2009). Effects of regional-scale and convective transports on tropospheric ozone chemistry revealed by aircraft observations during the wet season of the AMMA campaign. *Atmos. Chem. Phys*, 9(2) :383–411.
- Archibald, A. T., Cooke, M. C., Utembe, S. R., Shallcross, D. E., Derwent, R. G., and Jenkin, M. E. (2010). Impacts of mechanistic changes on HO<sub>x</sub> formation and recycling in the oxidation of isoprene. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(17) :8097–8118.
- Audiffren, N., Renard, M., Buisson, E., and Chaumerliac, N. (1998). Deviations from the Henry’s law equilibrium during cloud events : a numerical approach of the mass transfer between phases and its specific numerical effects. *Atmospheric Research*, 49(2) :139–161.
- Auger, L. and Legras, B. (2007). Chemical segregation by heterogeneous emissions. *Atmospheric Environment*, 41(11) :2303–2318.
- Bajamgnigni Gbambie, A. S. and Steyn, D. G. (2013). Sea breezes at Cotonou and their interaction with the West African monsoon : sea breezes at Cotonou. *International Journal of Climatology*, 33(13) :2889–2899.
- Barth, M. C., Bela, M. M., Fried, A., Wennberg, P. O., Crouse, J. D., St. Clair, J. M., Blake, N. J., Blake, D. R., Homeyer, C. R., Brune, W. H., Zhang, L., Mao, J., Ren, X., Ryerson, T. B., Pollack, I. B., Peischl, J., Cohen, R. C., Nault, B. A., Huey, L. G., Liu, X., and Cantrell, C. A. (2016). Convective transport and scavenging of peroxides

- by thunderstorms observed over the central U.S. during DC3 : Convective Transport of Peroxides. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 121(8) :4272–4295.
- Barth, M. C., Sillman, S., Hudman, R., Jacobson, M. Z., Kim, C.-H., Monod, A., and Liang, J. (2003). Summary of the cloud chemistry modeling intercomparison : Photochemical box model simulation. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 108(D7).
- Berger, A. (2014). *Modélisation multi-échelles de la composition chimique des aérosols : impacts des processus physico-chimiques sur la formation d'aérosols organiques secondaires dans les nuages*. PhD thesis.
- Blando, J. D. and Turpin, B. J. (2000). Secondary organic aerosol formation in cloud and fog droplets : a literature evaluation of plausibility. *Atmospheric Environment*, 34(10) :1623–1632.
- Borbon, A., Ruiz, M., Bechara, J., Aumont, B., Chong, M., Huntrieser, H., Mari, C., Reeves, C. E., Scialom, G., Hamburger, T., Stark, H., Affif, C., Jambert, C., Mills, G., Schlager, H., and Perros, P. E. (2012). Transport and chemistry of formaldehyde by mesoscale convective systems in West Africa during AMMA 2006 : Formaldehyde in West Africa. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 117(D12).
- Brune, W. H., Faloon, I. C., Tan, D., Weinheimer, A. J., Campos, T., Ridley, B. A., Vay, S. A., Collins, J. E., Sachse, G. W., Jaeglé, L., and Jacob, D. J. (1998). Airborne in-situ OH and HO<sub>2</sub> observations in the cloud-free troposphere and lower stratosphere during SUCCESS. *Geophysical Research Letters*, 25(10) :1701–1704.
- Butler, T. M., Taraborrelli, D., Brühl, C., Fischer, H., Harder, H., Martinez, M., Williams, J., Lawrence, M. G., and Lelieveld, J. (2008a). Improved simulation of isoprene oxidation chemistry with the ECHAM5/MESSy chemistry-climate model : lessons from the GABRIEL airborne field campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(16) :4529–4546.
- Butler, T. M., Taraborrelli, D., Brühl, C., Fischer, H., Harder, H., Martinez, M., Williams, J., Lawrence, M. G., and Lelieveld, J. (2008b). Improved simulation of isoprene oxidation chemistry with the ECHAM5/MESSy chemistry-climate model : lessons from the GABRIEL airborne field campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(16) :4529–4546.
- Cai, C., Hogrefe, C., Katsafados, P., Kallos, G., Beauharnois, M., Schwab, J. J., Ren, X., Brune, W. H., Zhou, X., He, Y., and Demerjian, K. L. (2008). Performance evaluation of

- an air quality forecast modeling system for a summer and winter season – Photochemical oxidants and their precursors. *Atmospheric Environment*, 42(37) :8585–8599.
- Calpini, B., Jeanneret, F., Bourqui, M., Clappier, A., Vajtai, R., and van den Bergh, H. (1999). Direct measurement of the total reaction rate of OH in the atmosphere. *Analysis*, 27(4) :328–336.
- Cantrell, C. A., Shetter, R. E., Calvert, J. G., Eisele, F. L., Williams, E., Baumann, K., Brune, W. H., Stevens, P. S., and Mather, J. H. (1997). Peroxy radicals from photostationary state deviations and steady state calculations during the Tropospheric OH Photochemistry Experiment at Idaho Hill, Colorado, 1993. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 102(D5) :6369–6378.
- Carlotti, P. (2002). Two-point properties of atmospheric turbulence very close to the ground : Comparison of a high resolution LES with theoretical models. *Boundary-layer meteorology*, 104(3) :381–410.
- Carslaw, N., Creasey, D., Harrison, D., Heard, D., Hunter, M., Jacobs, P., Jenkin, M., Lee, J., Lewis, A., Pilling, M., Saunders, S., and Seakins, P. (2001). OH and HO<sub>2</sub> radical chemistry in a forested region of north-western Greece. *Atmospheric Environment*, 35(27) :4725–4737.
- Chen, S., Ren, X., Mao, J., Chen, Z., Brune, W. H., Lefer, B., Rappenglück, B., Flynn, J., Olson, J., and Crawford, J. H. (2010). A comparison of chemical mechanisms based on TRAMP-2006 field data. *Atmospheric Environment*, 44(33) :4116–4125.
- Commane, R., Floquet, C. F. A., Ingham, T., Stone, D., Evans, M. J., and Heard, D. E. (2010). Observations of OH and HO<sub>x</sub> radicals over West Africa. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(18) :8783–8801.
- Couvreux, F., Guichard, F., Gounou, A., Bouniol, D., Peyrillé, P., and Köhler, M. (2014). Modelling of the Thermodynamical Diurnal Cycle in the Lower Atmosphere : A Joint Evaluation of Four Contrasted Regimes in the Tropics Over Land. *Boundary-Layer Meteorology*, 150(2) :185–214.
- Couvreux, F., Guichard, F., Masson, V., and Redelsperger, J.-L. (2007). Negative water vapour skewness and dry tongues in the convective boundary layer : observations and large-eddy simulation budget analysis. *Boundary-Layer Meteorology*, 123(2) :269–294.
- Couvreux, F., Guichard, F., Redelsperger, J.-L., Kiemle, C., Masson, V., Lafore, J.-P., and Flamant, C. (2005). Water-vapour variability within a convective boundary-layer

- assessed by large-eddy simulations and IHOP\_2002 observations. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 131(611) :2665–2693.
- Couvreux, F., Hourdin, F., and Rio, C. (2010). Resolved Versus Parametrized Boundary-Layer Plumes. Part I : A Parametrization-Oriented Conditional Sampling in Large-Eddy Simulations. *Boundary-Layer Meteorology*, 134(3) :441–458.
- Couvreux, F., Rio, C., Guichard, F., Lothon, M., Canut, G., Bouniol, D., and Gounou, A. (2012). Initiation of daytime local convection in a semi-arid region analysed with high-resolution simulations and AMMA observations. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 138(662) :56–71.
- Cuxart, J., Bougeault, P., and Redelsperger, J.-L. (2000). A turbulence scheme allowing for mesoscale and large-eddy simulations. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 126(562) :1–30.
- Cuxart, J. and Jiménez, M. A. (2007). Mixing Processes in a Nocturnal Low-Level Jet : An LES Study. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 64(5) :1666–1679.
- da Silva, G. (2010a). Hydroxyl radical regeneration in the photochemical oxidation of glyoxal : kinetics and mechanism of the HC(O)CO + O<sub>2</sub> reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(25) :6698.
- da Silva, G. (2010b). Oxidation of Carboxylic Acids Regenerates Hydroxyl Radicals in the Unpolluted and Nighttime Troposphere. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(25) :6861–6869.
- da Silva, G. (2011). Kinetics and Mechanism of the Glyoxal + HO<sub>2</sub> Reaction : Conversion of HO<sub>2</sub> to OH by Carbonyls. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(3) :291–297.
- Dauhut, T., Chaboureau, J.-P., Escobar, J., and Mascart, P. (2016). Giga-LES of Hector the Convecting and Its Two Tallest Updrafts up to the Stratosphere. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 73(12) :5041–5060.
- Deardorff, J. W. (1980). Stratocumulus-capped mixed layers derived from a three-dimensional model. *Boundary-Layer Meteorology*, 18(4) :495–527.
- Deguillaume, L., Leriche, M., Desboeufs, K., Mailhot, G., George, C., and Chaumerliac, N. (2005). Transition Metals in Atmospheric Liquid Phases : Sources, Reactivity, and Sensitive Parameters. *Chemical Reviews*, 105(9) :3388–3431.

- Delon, C., Galy-Lacaux, C., Boone, A., Lioussé, C., Serça, D., Adon, M., Diop, B., Akpo, A., Lavenu, F., Mougín, E., and others (2010). Atmospheric nitrogen budget in Sahelian dry savannas. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(6) :2691–2708.
- Di Carlo, P., Brune, W. H., Martinez, M., Harder, H., Leshner, R., Ren, X., Thornberry, T., Carroll, M. A., Young, V., Shepson, P. B., Riemer, D., Apel, E., and Campbell, C. (2004). Missing OH reactivity in a forest : Evidence for unknown reactive biogenic VOCs. *Science*, 304(5671) :722–725.
- Dlugi, R., Berger, M., Zelger, M., Hofzumahaus, A., Siese, M., Holland, F., Wisthaler, A., Grabmer, W., Hansel, A., Koppmann, R., Kramm, G., Möllmann-Coers, M., and Knaps, A. (2010). Turbulent exchange and segregation of HO<sub>2</sub> radicals and volatile organic compounds above a deciduous forest. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(13) :6215–6235.
- Driedonks, A. G. M. and Tennekes, H. (1984). Entrainment effects in the well-mixed atmospheric boundary layer. *Boundary-Layer Meteorology*, 30(1-4) :75–105.
- Dusanter, S., Vimal, D., Stevens, P. S., Volkamer, R., Molina, L. T., Baker, A., Meinardi, S., Blake, D., Sheehy, P., Merten, A., Zhang, R., Zheng, J., Fortner, E. C., Junkermann, W., Dubey, M., Rahn, T., Eichinger, B., Lewandowski, P., Prueger, J., and Holder, H. (2009). Measurements of OH and HO<sub>2</sub> concentrations during the MCMA-2006 field campaign – Part 2 : Model comparison and radical budget. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(18) :6655–6675.
- Eisele, F. L., Mount, G. H., Fehsenfeld, F. C., Harder, J., Marovich, E., Parrish, D. D., Roberts, J., Trainer, M., and Tanner, D. (1994). Intercomparison of tropospheric OH and ancillary trace gas measurements at Fritz Peak Observatory, Colorado. *Journal of Geophysical Research*, 99(D9) :18605.
- Eisele, F. L. and Tanner, D. J. (1991). Ion-assisted tropospheric OH measurements. *Journal of Geophysical Research*, 96(D5) :9295.
- Eisele, F. L. and Tanner, D. J. (1993). Measurement of the gas phase concentration of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and methanesulfonic acid and estimates of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> production and loss in the atmosphere. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 98(D5) :9001–9010.
- Elshorbany, Y. F., Kleffmann, J., Hofzumahaus, A., Kurtenbach, R., Wiesen, P., Brauers, T., Bohn, B., Dorn, H.-P., Fuchs, H., Holland, F., Rohrer, F., Tillmann, R., Wegener, R., Wahner, A., Kanaya, Y., Yoshino, A., Nishida, S., Kajii, Y., Martinez, M., Kubistin,

- D., Harder, H., Lelieveld, J., Elste, T., Plass-Dülmer, C., Stange, G., Berresheim, H., and Schurath, U. (2012). HO<sub>x</sub> budgets during HOxComp : A case study of HO<sub>x</sub> chemistry under NO<sub>x</sub>-limited conditions : HO<sub>x</sub> Budgets during HOxCOMP. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 117(D3).
- Emmerson, K. M., Carslaw, N., Carpenter, L. J., Heard, D. E., Lee, J. D., and Pilling, M. J. (2005). Urban Atmospheric Chemistry During the PUMA Campaign 1 : Comparison of Modelled OH and HO<sub>2</sub> Concentrations with Measurements. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 52(2) :143–164.
- Ervens, B. (2003). CAPRAM 2.4 (MODAC mechanism) : An extended and condensed tropospheric aqueous phase mechanism and its application. *Journal of Geophysical Research*, 108(D14).
- Ervens, B., Renard, P., Tlili, S., Ravier, S., Clément, J.-L., and Monod, A. (2015). Aqueous-phase oligomerization of methyl vinyl ketone through photooxidation – part 2 : Development of the chemical mechanism and atmospheric implications. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(16) :9109–9127.
- Faloona, I., Tan, D., Brune, W., Hurst, J., Barket, D., Couch, T. L., Shepson, P., Apel, E., Riemer, D., Thornberry, T., Carroll, M. A., Sillman, S., Keeler, G. J., Sagady, J., Hooper, D., and Paterson, K. (2001). Nighttime observations of anomalously high levels of hydroxyl radicals above a deciduous forest canopy. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 106(D20) :24315–24333.
- Faust, B. C. (1994). Photochemistry of Clouds, Fogs, and Aerosols. *Environmental Science & Technology*, 28(5) :216A–222A.
- Ferreira, J., Reeves, C. E., Murphy, J. G., Garcia-Carreras, L., Parker, D. J., and Oram, D. E. (2010). Isoprene emissions modelling for West Africa : MEGAN model evaluation and sensitivity analysis. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(17) :8453–8467.
- Folland, C. K., Palmer, T. N., and Parker, D. E. (1986). Sahel rainfall and worldwide sea temperatures, 1901–85. *Nature*, 320(6063) :602–607.
- Fuchs, H., Bohn, B., Hofzumahaus, A., Holland, F., Lu, K. D., Nehr, S., Rohrer, F., and Wahner, A. (2011). Detection of HO<sub>2</sub> by laser-induced fluorescence : calibration and interferences from RO<sub>2</sub> radicals. *Atmospheric Measurement Techniques*, 4(6) :1209–1225.

- Gelencsér and Varga (2005). Evaluation of the atmospheric significance of multiphase reactions in atmospheric secondary organic aerosol formation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5(10) :2823–2831.
- George, L. A., Hard, T. M., and O'Brien, R. J. (1999). Measurement of free radicals OH and HO<sub>2</sub> in Los Angeles smog. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 104(D9) :11643–11655.
- Gounou, A., Guichard, F., and Couvreux, F. (2012). Observations of Diurnal Cycles Over a West African Meridional Transect : Pre-Monsoon and Full-Monsoon Seasons. *Boundary-Layer Meteorology*, 144(3) :329–357.
- Griffin, R. J. (2002). Secondary organic aerosol 1. Atmospheric chemical mechanism for production of molecular constituents. *Journal of Geophysical Research*, 107(D17).
- Griffin, R. J. (2005). Development and initial evaluation of a dynamic species-resolved model for gas phase chemistry and size-resolved gas/particle partitioning associated with secondary organic aerosol formation. *Journal of Geophysical Research*, 110(D5).
- Groß, C. B. M., Dillon, T. J., Schuster, G., Lelieveld, J., and Crowley, J. N. (2014). Direct kinetic study of OH and O<sub>3</sub> formation in the reaction of CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub> with HO<sub>2</sub>. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(6) :974–985.
- Guenther, A., Hewitt, C. N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W. A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., and Zimmerman, P. (1995). A global model of natural volatile organic compound emissions. *Journal of Geophysical Research*, 100(D5) :8873.
- Guenther, A., Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P. I., and Geron, C. (2006). Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(11) :3181–3210.
- Hannak, L., Knippertz, P., Fink, A. H., Kniffka, A., and Pante, G. (2017). Why Do Global Climate Models Struggle to Represent Low-Level Clouds in the West African Summer Monsoon? *Journal of Climate*, 30(5) :1665–1687.
- Hansen, R. F., Blocquet, M., Schoemaeker, C., Léonardis, T., Locoge, N., Fittschen, C., Hanoune, B., Stevens, P. S., Sinha, V., and Dusanter, S. (2015). Intercomparison of the comparative reactivity method (CRM) and pump–probe technique for measuring

- total OH reactivity in an urban environment. *Atmospheric Measurement Techniques*, 8(10) :4243–4264.
- Harder, J. W., Brault, J. W., Johnston, P. V., and Mount, G. H. (1997). Temperature dependent NO<sub>2</sub> cross sections at high spectral resolution. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 102(D3) :3861–3879.
- Harrison, R., Yin, J., Tilling, R., Cai, X., Seakins, P., Hopkins, J., Lansley, D., Lewis, A., Hunter, M., Heard, D., Carpenter, L., Creasey, D., Lee, J., Pilling, M., Carslaw, N., Emmerson, K., Redington, A., Derwent, R., Ryall, D., Mills, G., and Penkett, S. (2006). Measurement and modelling of air pollution and atmospheric chemistry in the U.K. West Midlands conurbation : Overview of the PUMA Consortium project. *Science of The Total Environment*, 360(1-3) :5–25.
- Hasson, A. S., Tyndall, G. S., and Orlando, J. J. (2004). A product yield study of the reaction of HO<sub>2</sub> radicals with ethyl peroxy (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>), acetyl peroxy (CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub>), and acetonyl peroxy (CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) radicals. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(28) :5979–5989.
- Heard, D. E. (2004). High levels of the hydroxyl radical in the winter urban troposphere. *Geophysical Research Letters*, 31(18).
- Herrmann, H. (2003). Kinetics of Aqueous Phase Reactions Relevant for Atmospheric Chemistry. *Chemical Reviews*, 103(12) :4691–4716.
- Herrmann, H., Ervens, B., Jacobi, H.-W., Wolke, R., Nowacki, P., and Zellner, R. (2000). Capram2.3 : A chemical aqueous phase radical mechanism for tropospheric chemistry. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 36(3) :231–284.
- Herrmann, H., Tilgner, A., Barzaghi, P., Majdik, Z., Gligorovski, S., Poulain, L., and Monod, A. (2005). Towards a more detailed description of tropospheric aqueous phase organic chemistry : CAPRAM 3.0. *Atmospheric Environment*, 39(23-24) :4351–4363.
- Hertel, O., Berkowicz, R., Christensen, J., and Øystein Hov (1993). Test of two numerical schemes for use in atmospheric transport-chemistry models. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 27(16) :2591 – 2611.
- Hidalgo, J., Masson, V., and Gimeno, L. (2010). Scaling the Daytime Urban Heat Island and Urban-Breeze Circulation. *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, 49(5) :889–901.

- Hofzumahaus, A., Rohrer, F., Lu, K., Bohn, B., Brauers, T., Chang, C.-C., Fuchs, H., Holland, F., Kita, K., Kondo, Y., Li, X., Lou, S., Shao, M., Zeng, L., Wahner, A., and Zhang, Y. (2009). Amplified Trace Gas Removal in the Troposphere. *Science*, 324(5935) :1702–1704.
- Holzinger, R., Lee, A., Paw, K. T., and Goldstein, U. A. H. (2005). Observations of oxidation products above a forest imply biogenic emissions of very reactive compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5(1) :67–75.
- Honnert, R., Masson, V., and Couvreux, F. (2011). A Diagnostic for Evaluating the Representation of Turbulence in Atmospheric Models at the Kilometric Scale. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 68(12) :3112–3131.
- Jacob, D. (2000). Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone. *Atmospheric Environment*, 34(12-14) :2131–2159.
- Jenkin, M. E., Hurley, M. D., and Wallington, T. J. (2007). Investigation of the radical product channel of the  $\text{CH}_3\text{C(O)O}_2 + \text{HO}_2$  reaction in the gas phase. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9 :3149–3162.
- Jenkin, M. E., Saunders, S. M., Wagner, V., and Pilling, M. J. (2003). Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part B) : tropospheric degradation of aromatic volatile organic compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3(1) :181–193.
- Junker, C. and Lioussé, C. (2008). A global emission inventory of carbonaceous aerosol from historic records of fossil fuel and biofuel consumption for the period 1860-1997. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(5) :1195–1207.
- Kaimal, J. C. and Finnigan, J. J. (1994). *Atmospheric boundary layer flows : their structure and measurement*. Oxford University Press, New York.
- Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C. J., Swietlicki, E., Putaud, J. P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G. K., Winterhalter, R., Myhre, C. E. L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E. G., and Wilson, J. (2005). Organic aerosol and global climate modelling : a review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5(4) :1053–1123.
- Kanaya, Y., Cao, R., Akimoto, H., Fukuda, M., Komazaki, Y., Yokouchi, Y., Koike, M., Tanimoto, H., Takegawa, N., and Kondo, Y. (2007). Urban photochemistry in central

- Tokyo : 1. Observed and modeled OH and HO<sub>2</sub> radical concentrations during the winter and summer of 2004. *Journal of Geophysical Research*, 112(D21).
- Karl, T., Guenther, A., Yokelson, R. J., Greenberg, J., Potosnak, M., Blake, D. R., and Artaxo, P. (2007). The tropical forest and fire emissions experiment : Emission, chemistry, and transport of biogenic volatile organic compounds in the lower atmosphere over Amazonia. *Journal of Geophysical Research*, 112(D18).
- Kaser, L., Karl, T., Yuan, B., Mauldin, R. L., Cantrell, C. A., Guenther, A. B., Patton, E. G., Weinheimer, A. J., Knote, C., Orlando, J., Emmons, L., Apel, E., Hornbrook, R., Shertz, S., Ullmann, K., Hall, S., Graus, M., de Gouw, J., Zhou, X., and Ye, C. (2015). Chemistry-turbulence interactions and mesoscale variability influence the cleansing efficiency of the atmosphere : Chemistry-turbulence interactions. *Geophysical Research Letters*, 42(24) :10,894–10,903.
- Kim, S., Guenther, A., Karl, T., and Greenberg, J. (2011). Contributions of primary and secondary biogenic VOC to total OH reactivity during the CABINEX (community atmosphere-biosphere interactions experiments)-09 field campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(16) :8613–8623.
- Kim, S.-W., Barth, M. C., and Trainer, M. (2012). Influence of fair-weather cumulus clouds on isoprene chemistry : Impact of shallow convection on isoprene. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 117(D10).
- Kim, S.-W., Barth, M. C., and Trainer, M. (2016). Impact of turbulent mixing on isoprene chemistry : Impact of turbulence on isoprene chemistry. *Geophysical Research Letters*, 43(14) :7701–7708.
- Knippertz, P., Coe, H., Chiu, J. C., Evans, M. J., Fink, A. H., Kalthoff, N., Lioussé, C., Mari, C., Allan, R. P., Brooks, B., Danour, S., Flamant, C., Jegede, O. O., Lohou, F., and Marsham, J. H. (2015a). The DACCIWA Project : Dynamics–Aerosol–Chemistry–Cloud Interactions in West Africa. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 96(9) :1451–1460.
- Knippertz, P., Evans, M. J., Field, P. R., Fink, A. H., Lioussé, C., and Marsham, J. H. (2015b). The possible role of local air pollution in climate change in West Africa. *Nature Climate Change*, 5(9) :815–822.
- Knippertz, P., Fink, A. H., Deroubaix, A., Morris, E., Tocquer, F., Evans, M. J., Flamant, C., Gaetani, M., Lavaysse, C., Mari, C., Marsham, J. H., Meynadier, R., Affo-Dogo,

- A., Bahaga, T., Brosse, F., Deetz, K., Guebsi, R., Latifou, I., Maranan, M., Rosenberg, P. D., and Schlueter, A. (2017). A meteorological and chemical overview of the DAC-CIWA field campaign in West Africa in June-July 2016. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, pages 1–45.
- Knippertz, P., Fink, A. H., Schuster, R., Trentmann, J., Schrage, J. M., and Yorke, C. (2011). Ultra-low clouds over the southern West African monsoon region : Ultra-low clouds over West Africa. *Geophysical Research Letters*, 38(21).
- Kolmogorov, A. N. (1941). Dissipation of energy in the locally isotropic turbulence. *Doklady AN ASSR*, (32) :19–21.
- Kovacs, T. A. and Brune, W. H. (2001). Total OH loss rate measurement. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 39(2) :105–122.
- Kovacs, T. A., Brune, W. H., Harder, H., Martinez, M., Simpas, J. B., Frost, G. J., Williams, E., Jobson, T., Stroud, C., Young, V., Fried, A., and Wert, B. (2003). Direct measurements of urban OH reactivity during Nashville SOS in summer 1999. *Journal of Environmental Monitoring*, 5(1) :68–74.
- Krol, M. C., Molemaker, M. J., and de Arellano, J. V. G. (2000). Effects of turbulence and heterogeneous emissions on photochemically active species in the convective boundary layer. *Journal of Geophysical Research*, 105(D5) :6871.
- Kubistin, D., Harder, H., Martinez, M., Rudolf, M., Sander, R., Bozem, H., Eerdeken, G., Fischer, H., Gurk, C., Klüpfel, T., Königstedt, R., Parchatka, U., Schiller, C. L., Stickler, A., Taraborrelli, D., Williams, J., and Lelieveld, J. (2010). Hydroxyl radicals in the tropical troposphere over the Suriname rainforest : comparison of measurements with the box model MECCA. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(19) :9705–9728.
- Lafore, J. P., Stein, J., Asencio, N., Bougeault, P., Ducrocq, V., Duron, J., Fischer, C., Hérel, P., Mascart, P., Masson, V., Pinty, J. P., Redelsperger, J. L., Richard, E., and Vilà-Guerau de Arellano, J. (1998). The Meso-NH Atmospheric Simulation System. Part I : adiabatic formulation and control simulations. *Annales Geophysicae*, 16(1) :90–109.
- Lee, J., Lewis, A., Monks, P., Jacob, M., Hamilton, J., Hopkins, J., Watson, N., Saxton, J., Ennis, C., and Carpenter, L. (2006). Ozone photochemistry and elevated isoprene during the UK heatwave of august 2003. *Atmospheric Environment*, 40(39) :7598–7613.

- Lee, J. D., Young, J. C., Read, K. A., Hamilton, J. F., Hopkins, J. R., Lewis, A. C., Bandy, B. J., Davey, J., Edwards, P., Ingham, T., Self, D. E., Smith, S. C., Pilling, M. J., and Heard, D. E. (2009). Measurement and calculation of OH reactivity at a United Kingdom coastal site. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 64(1) :53–76.
- Lelieveld, J., Butler, T. M., Crowley, J. N., Dillon, T. J., Fischer, H., Ganzeveld, L., Harder, H., Lawrence, M. G., Martinez, M., Taraborrelli, D., and Williams, J. (2008). Atmospheric oxidation capacity sustained by a tropical forest. *Nature*, 452(7188) :737–740.
- Lelieveld, J., Gromov, S., Pozzer, A., and Taraborrelli, D. (2016). Global tropospheric hydroxyl distribution, budget and reactivity. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(19) :12477–12493.
- Leriche, M., Pinty, J.-P., Mari, C., and Gazen, D. (2013). A cloud chemistry module for the 3-D cloud-resolving mesoscale model Meso-NH with application to idealized cases. *Geoscientific Model Development*, 6(4) :1275–1298.
- Levy, H. (1971). Normal Atmosphere : Large Radical and Formaldehyde Concentrations Predicted. *Science*, 173(3992) :141–143.
- Levy, H. (1972). Photochemistry of the lower troposphere. *Planetary and Space Science*, 20(6) :919–935.
- Levy, H. (1973). Photochemistry of minor constituents in the troposphere. *Planetary and Space Science*, 21(4) :575–591.
- Li, Y., Barth, M. C., Chen, G., Patton, E. G., Kim, S.-W., Wisthaler, A., Mikoviny, T., Fried, A., Clark, R., and Steiner, A. L. (2016). Large-eddy simulation of biogenic VOC chemistry during the DISCOVER-AQ 2011 campaign : large-eddy simulation of BVOC chemistry. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 121(13) :8083–8105.
- Li, Y., Barth, M. C., Patton, E. G., and Steiner, A. L. (2017). Impact of in-cloud aqueous processes on the chemistry and transport of biogenic volatile organic compounds. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*.
- Lim, H.-J., Carlton, A. G., and Turpin, B. J. (2005). Isoprene Forms Secondary Organic Aerosol through Cloud Processing : Model Simulations. *Environmental Science & Technology*, 39(12) :4441–4446.
- Logan, J. A., Prather, M. J., Wofsy, S. C., and McElroy, M. B. (1981). Tropospheric chemistry : A global perspective. *Journal of Geophysical Research*, 86(C8) :7210.

- Lothon, M., Saïd, F., Lohou, F., and Campistron, B. (2008). Observation of the Diurnal Cycle in the Low Troposphere of West Africa. *Monthly Weather Review*, 136(9) :3477–3500.
- Lou, S., Holland, F., Rohrer, F., Lu, K., Bohn, B., Brauers, T., Chang, C. C., Fuchs, H., Häsel, R., Kita, K., Kondo, Y., Li, X., Shao, M., Zeng, L., Wahner, A., Zhang, Y., Wang, W., and Hofzumahaus, A. (2010). Atmospheric OH reactivities in the pearl river delta – china in summer 2006 : measurement and model results. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(22) :11243–11260.
- Lu, K. D., Rohrer, F., Holland, F., Fuchs, H., Bohn, B., Brauers, T., Chang, C. C., Häsel, R., Hu, M., Kita, K., Kondo, Y., Li, X., Lou, S. R., Nehr, S., Shao, M., Zeng, L. M., Wahner, A., Zhang, Y. H., and Hofzumahaus, A. (2012). Observation and modelling of OH and HO<sub>2</sub> concentrations in the Pearl River Delta 2006 : a missing OH source in a VOC rich atmosphere. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(3) :1541–1569.
- Macintyre, H. L. and Evans, M. J. (2011). Parameterisation and impact of aerosol uptake of HO<sub>2</sub> on a global tropospheric model. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(21) :10965–10974.
- Mamtimin, B., Meixner, F. X., Behrendt, T., Badawy, M., and Wagner, T. (2016). The contribution of soil biogenic NO and HONO emissions from a managed hyperarid ecosystem to the regional NO<sub>x</sub> emissions during growing season. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(15) :10175–10194.
- Mao, J., Jacob, D. J., Evans, M. J., Olson, J. R., Ren, X., Brune, W. H., Clair, J. M. S., Crouse, J. D., Spencer, K. M., Beaver, M. R., Wennberg, P. O., Cubison, M. J., Jimenez, J. L., Fried, A., Weibring, P., Walega, J. G., Hall, S. R., Weinheimer, A. J., Cohen, R. C., Chen, G., Crawford, J. H., McNaughton, C., Clarke, A. D., Jaeglé, L., Fisher, J. A., Yantosca, R. M., Le Sager, P., and Carouge, C. (2010a). Chemistry of hydrogen oxide radicals (HO<sub>x</sub>) in the Arctic troposphere in spring. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(13) :5823–5838.
- Mao, J., Ren, X., Brune, W. H., Olson, J. R., Crawford, J. H., Fried, A., Huey, L. G., Cohen, R. C., Heikes, B., Singh, H. B., Blake, D. R., Sachse, G. W., Diskin, G. S., Hall, S. R., and Shetter, R. E. (2009). Airborne measurement of OH reactivity during inter-b. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(1) :163–173.
- Mao, J., Ren, X., Chen, S., Brune, W. H., Chen, Z., Martinez, M., Harder, H., Lefer, B., Rappenglück, B., Flynn, J., and Leuchner, M. (2010b). Atmospheric oxidation

- capacity in the summer of Houston 2006 : Comparison with summer measurements in other metropolitan studies. *Atmospheric Environment*, 44(33) :4107–4115.
- Martinez, M. (2003). OH and HO<sub>2</sub> concentrations, sources, and loss rates during the Southern Oxidants Study in Nashville, Tennessee, summer 1999. *Journal of Geophysical Research*, 108(D19).
- Masson, V. (2000). A physically-based scheme for the urban energy budget in atmospheric models. *Boundary-Layer Meteorology*, 94(3) :357–397.
- Masson, V., Le Moigne, P., Martin, E., Faroux, S., Alias, A., Alkama, R., Belamari, S., Barbu, A., Boone, A., Bouysse, F., Brousseau, P., Brun, E., Calvet, J.-C., Carrer, D., Decharme, B., Delire, C., Donier, S., Essaouini, K., Gibelin, A.-L., Giordani, H., Habets, F., Jidane, M., Kerdraon, G., Kourzeneva, E., Lafaysse, M., Lafont, S., Lebeaupin Brossier, C., Lemonsu, A., Mahfouf, J.-F., Marguinaud, P., Mokhtari, M., Morin, S., Pigeon, G., Salgado, R., Seity, Y., Taillefer, F., Tanguy, G., Tulet, P., Vincendon, B., Vionnet, V., and Voltaire, A. (2013). The SURFEXv7.2 land and ocean surface platform for coupled or offline simulation of earth surface variables and fluxes. *Geoscientific Model Development*, 6(4) :929–960.
- Mauldin, R. L., Madronich, S., Flocke, S. J., Eisele, F. L., Frost, G. J., and Prevot, A. S. H. (1997). New insights on OH : Measurements around and in clouds. *Geophysical Research Letters*, 24(23) :3033–3036.
- McKeen, S. A., Mount, G., Eisele, F., Williams, E., Harder, J., Goldan, P., Kuster, W., Liu, S. C., Baumann, K., Tanner, D., Fried, A., Sewell, S., Cantrell, C., and Shetter, R. (1997). Photochemical modeling of hydroxyl and its relationship to other species during the Tropospheric OH Photochemistry Experiment. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 102(D5) :6467–6493.
- Middleton, P., Stockwell, W. R., and Carter, W. P. (1990). Aggregation and analysis of volatile organic compound emissions for regional modeling. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 24(5) :1107 – 1133.
- Moeng, C.-H. and Sullivan, P. P. (1994). A Comparison of Shear- and Buoyancy-Driven Planetary Boundary Layer Flows. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 51(7) :999–1022.
- Molemaker, M. J. and Vilà-Guerau de Arellano, J. (1998). Control of Chemical Reactions by Convective Turbulence in the Boundary Layer. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 55(4) :568–579.

- Monod, A. and Carlier, P. (1999). Impact of clouds on the tropospheric ozone budget : Direct effect of multiphase photochemistry of soluble organic compounds. *Atmospheric Environment*, 33(27) :4431–4446.
- Mount, G. H. (1992). The measurement of tropospheric OH by long path absorption 1. Instrumentation. *Journal of Geophysical Research*, 97(D2) :2427.
- Murphy, J. G., Oram, D. E., and Reeves, C. E. (2010). Measurements of volatile organic compounds over West Africa. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(12) :5281–5294.
- Noilhan, J. and Planton, S. (1989). A Simple Parameterization of Land Surface Processes for Meteorological Models. *Monthly Weather Review*, 117(3) :536–549.
- Nölscher, A. C., Yañez-Serrano, A. M., Wolff, S., de Araujo, A. C., Lavrič, J. V., Kesselmeier, J., and Williams, J. (2016). Unexpected seasonality in quantity and composition of Amazon rainforest air reactivity. *Nature Communications*, 7 :10383.
- Ouwensloot, H. G., Vilà-Guerau de Arellano, J., van Heerwaarden, C. C., Ganzeveld, L. N., Krol, M. C., and Lelieveld, J. (2011). On the segregation of chemical species in a clear boundary layer over heterogeneous land surfaces. *Atmos. Chem. Phys.*, 11(20) :10681–10704.
- Park, S.-B., Gentine, P., Schneider, K., and Farge, M. (2016). Coherent Structures in the Boundary and Cloud Layers : Role of Updrafts, Subsiding Shells, and Environmental Subsidence. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 73(4) :1789–1814.
- Parker, D. J., Burton, R. R., Diongue-Niang, A., Ellis, R. J., Felton, M., Taylor, C. M., Thorncroft, C. D., Bessemoulin, P., and Tompkins, A. M. (2005). The diurnal cycle of the West African monsoon circulation. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 131(611) :2839–2860.
- Paulot, F., Crouse, J. D., Kjaergaard, H. G., Kurten, A., St. Clair, J. M., Seinfeld, J. H., and Wennberg, P. O. (2009). Unexpected Epoxide Formation in the Gas-Phase Photooxidation of Isoprene. *Science*, 325(5941) :730–733.
- Peeters, J. and Müller, J.-F. (2010). HO<sub>x</sub> radical regeneration in isoprene oxidation via peroxy radical isomerisations. II : experimental evidence and global impact. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(42) :14227.
- Peeters, J., Nguyen, T. L., and Vereecken, L. (2009). HO<sub>x</sub> radical regeneration in the oxidation of isoprene. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(28) :5935.

- Petersen, A. C., Beets, C., and Krol, M. C. (1996). Parametrization of segregation effects due to convective boundary-layer mixing in atmospheric chemistry models. *Physics and Chemistry of the Earth*, 21(5–6) :445–450.
- Pinty, J.-P. and Jabouille, P. (1998). 6b. 4 A mixed-phase cloud parameterization for use in a mesoscale non-hydrostatic model : simulations of a squall line and of orographic precipitation. pages 217–220.
- Pugh, T. A. M., MacKenzie, A. R., Hewitt, C. N., Langford, B., Edwards, P. M., Furneaux, K. L., Heard, D. E., Hopkins, J. R., Jones, C. E., Karunaharan, A., Lee, J., Mills, G., Misztal, P., Moller, S., Monks, P. S., and Whalley, L. K. (2010). Simulating atmospheric composition over a South-East Asian tropical rainforest : performance of a chemistry box model. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(1) :279–298.
- Ramasamy, S., Ida, A., Jones, C., Kato, S., Tsurumaru, H., Kishimoto, I., Kawasaki, S., Sadanaga, Y., Nakashima, Y., Nakayama, T., Matsumi, Y., Mochida, M., Kagami, S., Deng, Y., Ogawa, S., Kawana, K., and Kajii, Y. (2016). Total OH reactivity measurement in a BVOC dominated temperate forest during a summer campaign, 2014. *Atmospheric Environment*, 131 :41–54.
- Redelsperger, J. L. and Sommeria, G. (1986). Three-Dimensional Simulation of a Convective Storm : Sensitivity Studies on Subgrid Parameterization and Spatial Resolution. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 43(22) :2619–2635.
- Redelsperger, J.-L., Thorncroft, C. D., Diedhiou, A., Lebel, T., Parker, D. J., and Polcher, J. (2006). African Monsoon Multidisciplinary Analysis : An International Research Project and Field Campaign. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 87(12) :1739–1746.
- Reeves, C. E., Formenti, P., Afif, C., Ancellet, G., Attié, J.-L., Bechara, J., Borbon, A., Cairo, F., Coe, H., Crumeyrolle, S., Fierli, F., Flamant, C., Gomes, L., Hamburger, T., Jambert, C., Law, K. S., Mari, C., Jones, R. L., Matsuki, A., Mead, M. I., Methven, J., Mills, G. P., Minikin, A., Murphy, J. G., Nielsen, J. K., Oram, D. E., Parker, D. J., Richter, A., Schlager, H., Schwarzenboeck, A., and Thouret, V. (2010). Chemical and aerosol characterisation of the troposphere over West Africa during the monsoon period as part of AMMA. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(16) :7575–7601.
- Ren, X. (2003a). HO<sub>x</sub> concentrations and OH reactivity observations in New York City during PMTACS-NY2001. *Atmospheric Environment*, 37(26) :3627–3637.

- Ren, X. (2003b). OH and HO<sub>2</sub> Chemistry in the urban atmosphere of New York City. *Atmospheric Environment*, 37(26) :3639–3651.
- Ren, X., Brune, W. H., Mao, J., Mitchell, M. J., Leshner, R. L., Simpas, J. B., Metcalf, A. R., Schwab, J. J., Cai, C., and Li, Y. (2006). Behavior of OH and HO<sub>2</sub> in the winter atmosphere in New York City. *Atmospheric Environment*, 40 :252–263.
- Ren, X., Olson, J. R., Crawford, J. H., Brune, W. H., Mao, J., Long, R. B., Chen, Z., Chen, G., Avery, M. A., Sachse, G. W., Barrick, J. D., Diskin, G. S., Huey, L. G., Fried, A., Cohen, R. C., Heikes, B., Wennberg, P. O., Singh, H. B., Blake, D. R., and Shetter, R. E. (2008). HO<sub>x</sub> chemistry during INTEX-A 2004 : Observation, model calculation, and comparison with previous studies : HO<sub>x</sub> chemistry during INTEX-A. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 113(D5).
- Rochetin, N., Couvreux, F., Grandpeix, J.-Y., and Rio, C. (2014). Deep Convection Triggering by Boundary Layer Thermals. Part I : LES Analysis and Stochastic Triggering Formulation. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 71(2) :496–514.
- Sadanaga, Y., Yoshino, A., Kato, S., Yoshioka, A., Watanabe, K., Miyakawa, Y., Hayashi, I., Ichikawa, M., Matsumoto, J., Nishiyama, A., Akiyama, N., Kanaya, Y., and Kajii, Y. (2004). The importance of NO<sub>2</sub> and volatile organic compounds in the urban air from the viewpoint of the OH reactivity. *Geophysical Research Letters*, 31(8).
- Sandu, A., Verwer, J., Blom, J., Spee, E., Carmichael, G., and Potra, F. (1997). Benchmarking stiff ode solvers for atmospheric chemistry problems ii : Rosenbrock solvers. *Atmospheric Environment*, 31(20) :3459 – 3472.
- Saunders, S. M., Jenkin, M. E., Derwent, R. G., and Pilling, M. J. (2003). Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A) : tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3(1) :161–180.
- Saxton, J. E., Lewis, A. C., Kettlewell, J. H., Ozel, M. Z., Gogus, F., Boni, Y., Korogone, S. O. U., and Serça, D. (2007). Isoprene and monoterpene measurements in a secondary forest in northern Benin. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(15) :4095–4106.
- Schrage, J. M., Augustyn, S., and Fink, A. H. (2007). Nocturnal stratiform cloudiness during the West African monsoon. *Meteorology and Atmospheric Physics*, 95(1-2) :73–86.

- Schrage, J. M. and Fink, A. H. (2012a). Nocturnal Continental Low-Level Stratus over Tropical West Africa : Observations and Possible Mechanisms Controlling Its Onset. *Monthly Weather Review*, 140(6) :1794–1809.
- Schrage, J. M. and Fink, A. H. (2012b). Nocturnal Continental Low-Level Stratus over Tropical West Africa : Observations and Possible Mechanisms Controlling Its Onset. *Monthly Weather Review*, 140(6) :1794–1809.
- Schumann, U. (1989). Large-eddy simulation of turbulent diffusion with chemical reactions in the convective boundary layer. *Atmospheric Environment (1967)*, 23(8) :1713–1727.
- Schwartz, S. E. (1986). *Mass-Transport Considerations Pertinent to Aqueous Phase Reactions of Gases in Liquid-Water Clouds*, pages 415–471. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- Sheehy, P. M., Volkamer, R., Molina, L. T., and Molina, M. J. (2010). Oxidative capacity of the Mexico City atmosphere – Part 2 : A RO<sub>x</sub> radical cycling perspective. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(14) :6993–7008.
- Shirley, T. R., Brune, W. H., Ren, X., Mao, J., Leshner, R., Cardenas, B., Volkamer, R., Molina, L. T., Molina, M. J., Lamb, B., Velasco, E., Jobson, T., and Alexander, M. (2006). Atmospheric oxidation in the Mexico City Metropolitan Area (MCMA) during April 2003. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(9) :2753–2765.
- Siebesma, A. P., Bretherton, C. S., Brown, A., Chlond, A., Cuxart, J., Duynkerke, P. G., Jiang, H., Khairoutdinov, M., Lewellen, D., Moeng, C.-H., and others (2003). A large eddy simulation intercomparison study of shallow cumulus convection. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 60(10) :1201–1219.
- Sindelarova, K., Granier, C., Bouarar, I., Guenther, A., Tilmes, S., Stavrakou, T., Müller, J.-F., Kuhn, U., Stefani, P., and Knorr, W. (2014). Global data set of biogenic VOC emissions calculated by the MEGAN model over the last 30 years. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(17) :9317–9341.
- Sinha, V., Williams, J., Crowley, J. N., and Lelieveld, J. (2008). The Comparative Reactivity Method - new tool to measure total OH Reactivity in ambient air. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(8) :2213–2227.
- Smagorinsky, J. (1963). General Circulation Experiments With The Primitive Equations : I. The Basic Experiment\*. *Monthly Weather Review*, 91(3) :99–164.

- Stewart, D. J., Taylor, C. M., Reeves, C. E., and McQuaid, J. B. (2008). Biogenic nitrogen oxide emissions from soils : impact on  $\text{NO}_x$  and ozone over west Africa during AMMA (African Monsoon Multidisciplinary Analysis) : observational study. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(8) :2285–2297.
- Stone, D., Evans, M. J., Edwards, P. M., Commane, R., Ingham, T., Rickard, A. R., Brookes, D. M., Hopkins, J., Leigh, R. J., Lewis, A. C., Monks, P. S., Oram, D., Reeves, C. E., Stewart, D., and Heard, D. E. (2011a). Isoprene oxidation mechanisms : measurements and modelling of OH and  $\text{HO}_2$  over a South-East Asian tropical rainforest during the OP3 field campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(13) :6749–6771.
- Stone, D., Evans, M. J., Edwards, P. M., Commane, R., Ingham, T., Rickard, A. R., Brookes, D. M., Hopkins, J., Leigh, R. J., Lewis, A. C., Monks, P. S., Oram, D., Reeves, C. E., Stewart, D., and Heard, D. E. (2011b). Isoprene oxidation mechanisms : measurements and modelling of OH and  $\text{HO}_x$  over a South-East Asian tropical rainforest during the OP3 field campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(13) :6749–6771.
- Stone, D., Evans, M. J., Edwards, P. M., Commane, R., Ingham, T., Rickard, A. R., Brookes, D. M., Hopkins, J., Leigh, R. J., Lewis, A. C., Monks, P. S., Oram, D., Reeves, C. E., Stewart, D., and Heard, D. E. (2011c). Isoprene oxidation mechanisms : measurements and modelling of OH and  $\text{HO}_2$  over a South-East Asian tropical rainforest during the OP3 field campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(13) :6749–6771.
- Stull, R. B., editor (1988). *An Introduction to Boundary Layer Meteorology*. Springer Netherlands, Dordrecht.
- Sultan, B. and Janicot, S. (2003). The West African Monsoon Dynamics. Part II : The “Preonset” and “Onset” of the Summer Monsoon. *Journal of Climate*, 16(21) :3407–3427.
- Sykes, R. I., Parker, S. F., Henn, D. S., and Lewellen, W. S. (1994). Turbulent Mixing with Chemical Reaction in the Planetary Boundary Layer. *Journal of Applied Meteorology*, 33(7) :825–834.
- Tabazadeh, A., Yokelson, R. J., Singh, H. B., Hobbs, P. V., Crawford, J. H., and Iraci, L. T. (2004). Heterogeneous chemistry involving methanol in tropospheric clouds : Heterogeneous chemistry in troposphere. *Geophysical Research Letters*, 31(6).
- Tan, D., Faloon, I., Simpas, J. B., Brune, W., Shepson, P. B., Couch, T. L., Sumner, A. L., Carroll, M. A., Thornberry, T., Apel, E., Riemer, D., and Stockwell, W. (2001).  $\text{HO}_x$

- budgets in a deciduous forest : Results from the PROPHET summer 1998 campaign. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 106(D20) :24407–24427.
- Tanner, D. J. and Eisele, F. L. (1995). Present OH measurement limits and associated uncertainties. *Journal of Geophysical Research*, 100(D2) :2883.
- Thornton, J. A. (2002). Ozone production rates as a function of NO<sub>x</sub> abundances and HO<sub>x</sub> production rates in the Nashville urban plume. *Journal of Geophysical Research*, 107(D12).
- Thouret, V., Saunois, M., Minga, A., Mariscal, A., Sauvage, B., Soleté, A., Agbangla, D., Nédélec, P., Mari, C., Reeves, C. E., and Schlager, H. (2009). An overview of two years of ozone radio soundings over Cotonou as part of AMMA. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(16) :6157–6174.
- Tomas, S. (2007). *Modélisation et étude expérimentale de la turbulence au sein des couches limites atmosphériques*. PhD thesis.
- Tulet, P., Grini, A., Griffin, R. J., and Petitcol, S. (2006). ORILAM-SOA : A computationally efficient model for predicting secondary organic aerosols in three-dimensional atmospheric models. *Journal of Geophysical Research*, 111(D23).
- Verrelle, A., Ricard, D., and Lac, C. (2017). Evaluation and improvement of turbulence parameterization inside deep convective clouds at kilometer-scale resolution. *Monthly Weather Review*.
- Vilà-Guerau de Arellano, J. and Cuijpers, J. W. M. (2000). The Chemistry of a Dry Cloud : The Effects of Radiation and Turbulence. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 57(10) :1573–1584.
- Vilà-Guerau de Arellano, J., Kim, S.-W., Barth, M. C., and Patton, E. G. (2005). Transport and chemical transformations influenced by shallow cumulus over land. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5(12) :3219–3231.
- Vilà-Guerau de Arellano, J., Patton, E. G., Karl, T., van den Dries, K., Barth, M. C., and Orlando, J. J. (2011). The role of boundary layer dynamics on the diurnal evolution of isoprene and the hydroxyl radical over tropical forests. *Journal of Geophysical Research*, 116(D7).
- Vinuesa, J.-F. and Vilà-Guerau de Arellano, J. (2005). Introducing effective reaction rates to account for the inefficient mixing of the convective boundary layer. *Atmospheric Environment*, 39(3) :445–461.

- Volkamer, R., Sheehy, P., Molina, L. T., and Molina, M. J. (2010). Oxidative capacity of the Mexico City atmosphere – Part 1 : A radical source perspective. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(14) :6969–6991.
- Wennberg, P. O. (1998). Hydrogen Radicals, Nitrogen Radicals, and the Production of O<sub>3</sub> in the Upper Troposphere. *Science*, 279(5347) :49–53.
- Whalley, L., Stone, D., and Heard, D. (2012). New Insights into the Tropospheric Oxidation of Isoprene : Combining Field Measurements, Laboratory Studies, Chemical Modelling and Quantum Theory. In McNeill, V. F. and Ariya, P. A., editors, *Atmospheric and Aerosol Chemistry*, volume 339, pages 55–95. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. DOI : 10.1007/128\_2012\_359.
- Whalley, L. K., Stone, D., George, I. J., Mertes, S., van Pinxteren, D., Tilgner, A., Herrmann, H., Evans, M. J., and Heard, D. E. (2015). The influence of clouds on radical concentrations : observations and modelling studies of HO<sub>x</sub> during the Hill Cap Cloud Thuringia (HCCT) campaign in 2010. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(6) :3289–3301.
- Williams, I., Revitt, D., and Hamilton, R. (1996). A comparison of carbonyl compound concentrations at urban roadside and indoor sites. *Science of The Total Environment*, 189-190 :475–483.
- Williams, J., Keßel, S. U., Nölscher, A. C., Yang, Y., Lee, Y., Yáñez-Serrano, A. M., Wolff, S., Kesselmeier, J., Klüpfel, T., Lelieveld, J., and Shao, M. (2016). Opposite OH reactivity and ozone cycles in the Amazon rainforest and megacity Beijing : Subversion of biospheric oxidant control by anthropogenic emissions. *Atmospheric Environment*, 125 :112–118.
- Winiberg, F. A. F., Dillon, T. J., Orr, S. C., Groß, C. B. M., Bejan, I., Brumby, C. A., Evans, M. J., Smith, S. C., Heard, D. E., and Seakins, P. W. (2016). Direct measurements of oh and other product yields from the ho<sub>2</sub> +ch<sub>3</sub>c(o)o<sub>2</sub> reaction. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(6) :4023–4042.
- Wolfe, G. M., Thornton, J. A., Bouvier-Brown, N. C., Goldstein, A. H., Park, J.-H., McKay, M., Matross, D. M., Mao, J., Brune, W. H., LaFranchi, B. W., Browne, E. C., Min, K.-E., Wooldridge, P. J., Cohen, R. C., Crounse, J. D., Faloona, I. C., Gilman, J. B., Kuster, W. C., de Gouw, J. A., Huisman, A., and Keutsch, F. N. (2011). The Chemistry of Atmosphere-Forest Exchange (CAFE) Model – Part 2 : Application to BEARPEX-2007 observations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(3) :1269–1294.

- Yang, Y., Shao, M., Wang, X., Nölscher, A. C., Kessel, S., Guenther, A., and Williams, J. (2016). Towards a quantitative understanding of total OH reactivity : A review. *Atmospheric Environment*, 134 :147–161.
- Yienger, J. J. and Levy, H. (1995). Empirical model of global soil-biogenic NO<sub>x</sub> emissions. *Journal of Geophysical Research*, 100(D6) :11447.
- Yoshino, A., Sadanaga, Y., Watanabe, K., Kato, S., Miyakawa, Y., Matsumoto, J., and Kajii, Y. (2006). Measurement of total oh reactivity by laser-induced pump and probe technique—comprehensive observations in the urban atmosphere of tokyo. *Atmospheric Environment*, 40(40) :7869 – 7881.
- Zannoni, N., Gros, V., Lanza, M., Sarda, R., Bonsang, B., Kalogridis, C., Preunkert, S., Legrand, M., Jambert, C., Boissard, C., and Lathiere, J. (2016). OH reactivity and concentrations of biogenic volatile organic compounds in a Mediterranean forest of downy oak trees. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(3) :1619–1636.
- Zhang, Y., Gao, Z., Li, D., Li, Y., Zhang, N., Zhao, X., and Chen, J. (2014). On the computation of planetary boundary-layer height using the bulk Richardson number method. *Geoscientific Model Development*, 7(6) :2599–2611.
- Zhu, T., Melamed, M., Parrish, D., Gauss, M., Gallardo-Klenner, L., Lawrence, M., Koren, A., and Liousse, C. (2012). Impacts of megacities on air pollution and climate. Technical Report 205, WMO/IGAC.

---

# Annexe A : mécanisme chimique

## ReLACS 3.0

---

Le mécanisme chimique CACM (Caltech Atmospheric Chemistry Mechanism), développé par [Griffin \(2002\)](#) et mis à jour par [Griffin \(2005\)](#), est conçu pour représenter la chimie de l’ozone et la formation de produits d’oxydation précurseurs d’AOS. C’est un mécanisme ayant une bonne représentation de la chimie des inorganiques et également des composés organiques qui dispose de 191 espèces chimiques (Figure [7.1](#)) pour un total de 361 réactions en phase gazeuse (Figures [7.2,7.3,7.4,7.5](#)) listées dans les tableaux suivants extraits de ([Griffin, 2002](#)) :

**Table 1.** Chemical Species Represented in CACM

Term	Description
<i>Inorganic, Fully Integrated Species</i>	
NO	nitric oxide
NO <sub>2</sub>	nitrogen dioxide
O <sub>3</sub>	ozone
HONO	nitrous acid
HNO <sub>3</sub>	nitric acid
HNO <sub>4</sub>	pernitric acid
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	nitrogen pentoxide
NO <sub>3</sub>	nitrate radical
HO <sub>2</sub>	hydroperoxy radical
CO	carbon monoxide
CO <sub>2</sub>	carbon dioxide
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	hydrogen peroxide
SO <sub>2</sub>	sulfur dioxide
SO <sub>3</sub>	sulfur trioxide
OH	hydroxyl radical
<i>Reactive, Fully Integrated Parent Organic Species</i>	
ETHE	ethene
OLEL	lumped alkenes C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> <sup>a</sup> (1-pentene)
OLEH	lumped alkenes >C <sub>6</sub> (4-methyl-1-octene)
ALKL	lumped alkanes C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> <sup>a</sup> (2-methyl-butane)
ALKM	lumped alkanes C <sub>7</sub> -C <sub>12</sub> <sup>a</sup> (3,5-dimethyl-heptane)
ALKH	lumped alkanes >C <sub>12</sub> ( <i>n</i> -hexadecane)
AROH	lumped high SOA yield aromatic species (3- <i>n</i> -propyl-toluene)
AROL	lumped low SOA yield aromatic species (1,2,3-trimethyl-benzene)
AROO	lumped phenolic species <sup>a</sup> (2,6-dimethyl-phenol)
ARAL	lumped aromatic monoaldehydes <sup>a</sup> ( <i>p</i> -tolualdehyde)
ARAC <sup>+</sup>	lumped aromatic monoacids <sup>a</sup> ( <i>p</i> -toluic acid)
PAH	lumped gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons (1,2-dimethyl-naphthalene)
HCHO	formaldehyde <sup>a</sup>
ALD2	lumped higher aldehydes <sup>a</sup> ( <i>n</i> -pentanal)
KETL	lumped ketones C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> <sup>a</sup> (2-pentanone)
KETH	lumped ketones > C <sub>6</sub> (2-heptanone)
MEOH	methanol
ETOH	ethanol
ALCH	lumped higher alcohols (2-hexanol)
ISOP	isoprene
BIOH	lumped low SOA yield monoterpene species ( $\alpha$ -terpineol)
BIOH	lumped high SOA yield monoterpene species ( $\gamma$ -terpinene)
MTBE	methyl-tert-butyl ether
<i>Nonreacting, Fully Integrated Organic Species</i>	
ADAC <sup>+</sup>	lumped aromatic diacids (terephthalic acid)
ACID	lumped organic acids < C <sub>6</sub>
UR1	3-methyl-heptanoic acid
UR2 <sup>+</sup>	3-hydroxy-4-methyl-benzoic acid
UR3 <sup>+</sup>	2-hydroxy-3-isopropyl-6-keto-heptanoic acid
UR4	2-isopropyl-5-keto-hexanal
UR5 <sup>+</sup>	1-methyl-3-hydroxy-4-isopropyl-1, 2-cyclohexane epoxide
UR6 <sup>+</sup>	2-hydroxy-3-isopropyl-6-methyl-cyclohexanone
UR7 <sup>+</sup>	3, 7-dimethyl-6-keto-3-octenal
UR8 <sup>+</sup>	3-isopropyl-6-keto-3-heptenoic acid
UR9	1-methyl-4-isopropyl-1, 2-cyclo-4-hexene epoxide
UR10	3-isopropyl-6-methyl-3-cyclohexenone
UR11 <sup>+</sup>	1, 2-dimethyl-3-hydroxy-naphthalene
UR12	1, 2, 3-trimethyl-5-nitro-benzene
UR13	3- <i>n</i> -propyl-4-nitro-toluene
UR14 <sup>+</sup>	2-nitro-4-methyl-benzoic acid
UR15 <sup>+</sup>	1, 2-dimethyl-3-nitro-naphthalene
UR16	2-methyl-2-hydroxy-5-heptanone
UR17 <sup>+</sup>	2-hydroxy-3-isopropyl-hexadial
UR18	3-isopropyl-2-pentendial
UR19 <sup>+</sup>	1-methyl-2-formyl-naphthalene
UR20 <sup>+</sup>	11-hydroxy-8-hexadecanone
UR21 <sup>+</sup>	keto-propanoic acid
UR22 <sup>+</sup>	2,6-dimethyl-3,4-dinitro-phenol
UR23 <sup>+</sup>	3-isopropyl-4-hydroxy-2-butenic acid
UR24	maleic anhydride
UR25	3H-furan-2-one
UR26 <sup>+</sup>	4, 5-dimethyl-6-keto-2, 4-heptadienoic acid
UR27 <sup>+</sup>	2-carboxy-acetophenone

Table 1. (continued)

Term	Description
UR28 <sup>+</sup>	oxalic acid
UR29 <sup>+</sup>	4-hydroxy-3, 5-dimethyl-2, 4-hexadiendioic acid
UR30 <sup>+</sup>	2-methyl-5-carboxy-2, 4-hexadiendioic acid
UR31 <sup>+</sup>	2-(dimethyl-propenoic acid)-benzoic acid
UR32	3-methyl-4-heptanone
UR33	2-isopropyl-5-keto-2-hexenal
UR34 <sup>+</sup>	8-hexadecanone
<i>Reactive, Fully Integrated Secondary Organic Species</i>	
PAN1	peroxy pentionyl nitrate
PAN2	peroxy acetyl nitrate (PAN)
PAN3	unsaturated peroxy propionyl nitrate (PPN)
PAN4	keto-PPN
PAN5	methylene-PPN
PAN6	peroxy nitrate derived from glyoxal
PAN7	peroxy 3-methyl-heptionyl nitrate
PAN8 <sup>+</sup>	peroxy 2-hydroxy-3-isopropyl-6-keto-heptionyl nitrate
PAN9	peroxy 3-isopropyl-4-hydroxy-2-butenionyl nitrate
PN10	peroxy nitrate derived from glyoxalic acid
MGLY	methyl glyoxal
MVK	methyl-vinyl-ketone
MCR	methacrolein
RPR1	3-methyl-heptanal
RPR2	3-hydroxy-4-methyl-benzaldehyde
RPR3 <sup>+</sup>	2-hydroxy-3-isopropyl-6-keto-heptanal
RPR4 <sup>+</sup>	2,6-dimethyl-4-nitro-phenol
RPR5	2-nitro-4-methyl-benzaldehyde
RPR6	benzene-1, 4-dialdehyde
RPR7 <sup>+</sup>	4-formyl-benzoic acid
RPR8	3-isopropyl-4-hydroxy-2-butenal
RPR9 <sup>+</sup>	4-hydroxy-3, 5-dimethyl-2, 4-hexadiendial
RP10	2-methyl-butenallic acid
RP11	4, 5-dimethyl-6-keto-2, 4-heptadienal
RP12 <sup>+</sup>	2-methyl-5-formyl-2, 4-hexadiendial
RP13 <sup>+</sup>	2-carboxyl-5-methyl-2, 4-hexadiendial
RP14 <sup>+</sup>	2-(dimethyl-propenal)-benzaldehyde
RP15	2-formyl-acetophenone
RP16	glyoxalic acid
RP17 <sup>+</sup>	4-hydroxy-3, 5-dimethyl-2, 4-hexadienallic acid
RP18 <sup>+</sup>	2-methyl-5-formyl-2, 4-hexadiendioic acid
RP19 <sup>+</sup>	2-(dimethyl-propenal)-benzoic acid
AP1 <sup>+</sup>	2-nitrooxymethyl-6-methyl-phenol
AP2	2-methyl-2-hydroxy-5-heptylnitrate
AP3	3-methyl-4-heptylnitrate
AP4	1, 2-dimethyl-3-nitrooxymethyl-benzene
AP5	4-nitrooxymethyl-benzaldehyde
AP6 <sup>+</sup>	4-nitrooxymethyl-benzoic acid
AP7 <sup>+</sup>	1-methyl-1-nitrate-2, 3-dihydroxy-4-isopropyl-cyclohexane
AP8 <sup>+</sup>	1-methyl-4-nitrate-4-isopropyl-5-hydroxy-cyclohexene
AP9	5-isopropyl-6-nitrate-4-hexen-2-one
AP10 <sup>+</sup>	1-methyl-2-nitrooxymethyl-naphthalene
AP11 <sup>+</sup>	8-hexadecylnitrate
AP12 <sup>+</sup>	8-hydroxy-11-hexadecylnitrate
RO <sub>2</sub> T	total organic peroxy radical
RO <sub>2</sub> 8	acetyl peroxy radical
<i>Reactive, Inorganic Pseudo-Steady State Species</i>	
OSD	O ( <sup>1</sup> D)
O	O ( <sup>3</sup> P)
<i>Reactive, Organic Pseudo-Steady State Species</i>	
RO <sub>2</sub> 1	methyl peroxy radical from oxidation of CH <sub>4</sub>
RO <sub>2</sub> 2	hydroxy alkyl peroxy radical < C <sub>6</sub> from oxidation of ETHE, ETOH, OLEL, and ALCH (C <sub>4</sub> , 1-peroxy, 2-hydroxy)
RO <sub>2</sub> 3	nitrate alkyl peroxy radical < C <sub>6</sub> from oxidation of ETHE and OLEL (C <sub>4</sub> , 1-nitrate, 2-peroxy)
RO <sub>2</sub> 4	aldehydic alkyl peroxy radical from oxidation of ISOP and ETHE (C <sub>2</sub> )
RO <sub>2</sub> 5	alkyl peroxy radical < C <sub>6</sub> from oxidation of KETL, ISOP, ALKL, BIOH, and OLEL (C <sub>3</sub> , 1-peroxy)
RO <sub>2</sub> 6	acyl radical from aldehydic H abstraction of ALD2
RO <sub>2</sub> 7	keto alkyl peroxy radical < C <sub>6</sub> from oxidation of ISOP and KETL (C <sub>4</sub> , 2-keto, 3-peroxy)

Table 1. (continued)

Term	Description
RO <sub>2</sub> 9	branched hydroxy alkenyl peroxy radical from oxidation of ISOP (C <sub>4</sub> chain, 1-hydroxy, 2-methyl, 2-peroxy)
RO <sub>2</sub> 10	branched hydroxy alkenyl peroxy radical from oxidation of ISOP (C <sub>4</sub> chain, 2-methyl, 3-peroxy, 4-hydroxy)
RO <sub>2</sub> 11	branched nitrate alkenyl peroxy radical from oxidation of ISOP (C <sub>4</sub> chain, 1-nitrate, 2-methyl, 2-peroxy)
RO <sub>2</sub> 12	branched nitrate alkenyl peroxy radical from oxidation of ISOP (C <sub>4</sub> chain, 2-methyl, 3-peroxy, 4-nitrate)
RO <sub>2</sub> 13	keto alkenyl peroxy radical from oxidation of ISOP (C <sub>4</sub> , 3-keto, 4-peroxy)
RO <sub>2</sub> 14	alkenyl peroxy radical from oxidation of ISOP (C <sub>2</sub> )
RO <sub>2</sub> 15	ether alkyl peroxy radical from oxidation of MTBE (C <sub>5</sub> , accounts for attack on both sides of the ether bond)
RO <sub>2</sub> 16	keto alkyl peroxy radical from oxidation of KETH (C <sub>7</sub> , 2-keto, 3-peroxy)
RO <sub>2</sub> 17	aromatic peroxy radical from side chain oxidation of AROO
RO <sub>2</sub> 18	branched hydroxy alkyl peroxy radical > C <sub>6</sub> from oxidation of OLEH and ALKM (C <sub>7</sub> chain, 2-methyl, 2-hydroxy, 5-peroxy)
RO <sub>2</sub> 19	branched nitrate alkyl peroxy radical from oxidation of OLEH (C <sub>8</sub> chain, 4-methyl, 1-nitrate, 2-peroxy)
RO <sub>2</sub> 20	branched alkyl peroxy radical > C <sub>6</sub> from oxidation of OLEH and ALKM (C <sub>7</sub> chain, 3-methyl, 4-peroxy)
RO <sub>2</sub> 21	aromatic peroxy radical from side chain oxidation of AROL
RO <sub>2</sub> 22	aromatic peroxy radical from side chain oxidation of ARAL
RO <sub>2</sub> 23	aromatic peroxy radical from side chain oxidation of ARAC
RO <sub>2</sub> 24	cyclic dihydroxy alkyl peroxy radical from OH oxidation of BIOL (C <sub>6</sub> cycle, 1-methyl, 1-peroxy, 2, 3-dihydroxy, 4-isopropyl)
RO <sub>2</sub> 25	cyclic hydroxy nitrate alkyl peroxy radical from NO <sub>3</sub> oxidation of BIOL (C <sub>6</sub> cycle, 1-methyl, 1-peroxy, 2-nitrate, 3-hydroxy, 4-isopropyl)
RO <sub>2</sub> 26	branched keto hydroxy aldehydic peroxy radical from oxidation of BIOL (C <sub>7</sub> chain, 2-hydroxy, 3-isopropyl, 5-peroxy, 6-keto)
RO <sub>2</sub> 27	cyclic hydroxy alkenyl peroxy radical from oxidation of BIOH (C <sub>6</sub> cycle, 1-methyl, 1-ene, 4-peroxy, 4-isopropyl, 5-hydroxy)
RO <sub>2</sub> 28	cyclic nitrate alkenyl peroxy radical from oxidation of BIOH (C <sub>6</sub> cycle, 1-methyl, 1-ene, 4-peroxy, 4-isopropyl, 5-nitrate)
RO <sub>2</sub> 29	branched keto alkenyl peroxy radical from oxidation of BIOH (C <sub>6</sub> chain, 1-peroxy, 2-isopropyl, 2-ene, 5-keto)
RO <sub>2</sub> 30	branched keto aldehydic peroxy radical from oxidation of BIOH (C <sub>7</sub> chain, 3-isopropyl, 3-ene, 5-peroxy, 6-keto)
RO <sub>2</sub> 31	aromatic peroxy radical from side chain oxidation of PAH
RO <sub>2</sub> 32	alkyl peroxy radical from oxidation of ALKH (8-peroxy)
RO <sub>2</sub> 33	peroxy radical from addition of O <sub>2</sub> to RAD2
RO <sub>2</sub> 34	peroxy radical from addition of O <sub>2</sub> to RAD3
RO <sub>2</sub> 35	peroxy radical from addition of O <sub>2</sub> to RAD4
RO <sub>2</sub> 36	peroxy radical from addition of O <sub>2</sub> to RAD5
RO <sub>2</sub> 37	peroxy radical from addition of O <sub>2</sub> to RAD6
RO <sub>2</sub> 38	peroxy radical from addition of O <sub>2</sub> to RAD7
RO <sub>2</sub> 39	unsaturated acyl peroxy radical from oxidation of ISOP (C <sub>3</sub> )
RO <sub>2</sub> 40	branched hydroxy keto alkenyl peroxy radical from oxidation of BIOH (C <sub>6</sub> chain, 1-hydroxy, 2-isopropyl, 2-ene, 4-peroxy, 5-keto)
RO <sub>2</sub> 41	hydroxy alkyl peroxy radical from oxidation of ALKH (8-hydroxy, 11-peroxy)
RO <sub>2</sub> 42	bicyclic peroxy radical from the O <sub>2</sub> bridging in RO <sub>2</sub> 33
RO <sub>2</sub> 43	bicyclic peroxy radical from the O <sub>2</sub> bridging in RO <sub>2</sub> 34
RO <sub>2</sub> 44	bicyclic peroxy radical from the O <sub>2</sub> bridging in RO <sub>2</sub> 35
RO <sub>2</sub> 45	bicyclic peroxy radical from the O <sub>2</sub> bridging in RO <sub>2</sub> 36
RO <sub>2</sub> 46	bicyclic peroxy radical from the O <sub>2</sub> bridging in RO <sub>2</sub> 37
RO <sub>2</sub> 47	bicyclic peroxy radical from the O <sub>2</sub> bridging in RO <sub>2</sub> 38
RO <sub>2</sub> 48	acyl radical from aldehydic H abstraction of MGLY
RO <sub>2</sub> 49	peroxy radical formed from OH oxidation of MVK
RO <sub>2</sub> 50	acyl radical from aldehydic H abstraction of MCR
RO <sub>2</sub> 51	peroxy radical from OH addition to double bond in MCR
RO <sub>2</sub> 52	peroxy radical from NO <sub>3</sub> addition to double bond in MCR
RO <sub>2</sub> 53	dicarbonyl peroxy radical from MCR/O <sub>3</sub> reaction (C <sub>3</sub> chain, 1-peroxy, 2-keto, 3-aldehydic)
RO <sub>2</sub> 54	acyl radical from decomposition of RO <sub>2</sub> 53
RO <sub>2</sub> 55	acyl radical from aldehydic H abstraction of RPR1
RO <sub>2</sub> 56	acyl radical from aldehydic H abstraction of RPR3
RO <sub>2</sub> 57	acyl radical from aldehydic H abstraction of RPR7
RO <sub>2</sub> 58	acyl acid peroxy radical from aldehydic H abstraction of RP16 (C <sub>2</sub> )
RAD1	radical from NO <sub>3</sub> oxidation of AROO
RAD2	hexadienyl radical from OH oxidation of AROO
RAD3	hexadienyl radical from OH oxidation of AROL

Table 1. (continued)

Term	Description
RAD4	hexadienyl radical from OH oxidation of AROH
RAD5	hexadienyl radical from OH oxidation of ARAL
RAD6	hexadienyl radical from OH oxidation of ARAC
RAD7	hexadienyl radical from OH oxidation of PAH
RAD8	radical from NO <sub>3</sub> oxidation of RPR4
Species With Concentrations Not Affected by Reaction	
H <sub>2</sub> O	water vapor
O <sub>2</sub>	oxygen
M	third body
CH <sub>4</sub>	methane

<sup>a</sup>Also formed in CACM.

FIGURE 7.1 – Espèces chimiques présentes dans CACM. Extrait de (Griffin, 2002)

**Table 2.** Reactions Contained in the Caltech Atmospheric Chemistry Mechanism

Reaction	Reactants	Products	Rate Constants, <sup>a</sup> cm molecule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	References, Comments
1	NO <sub>2</sub> + <i>hν</i>	NO + O	see Table 3	1
2	O + O <sub>2</sub> + M	O <sub>3</sub> + M	5.53E + 16/TEMP <sup>4.8</sup>	2
3	O + NO <sub>2</sub>	NO + O <sub>2</sub>	6.5E-12 × EXP(119.8/TEMP)	2
4	O + NO <sub>2</sub> + M	NO <sub>3</sub> + M	see Table 4	2
5	NO + O <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	1.8E-12 × EXP(-1368.9/TEMP)	2
6	NO <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> + O <sub>2</sub>	1.4E-13 × EXP(-2471.1/TEMP)	2
7	NO + NO <sub>3</sub>	2 NO <sub>2</sub>	1.8E-11 × EXP(110.7/TEMP)	2
8	NO + NO + O <sub>2</sub>	2 NO <sub>2</sub>	5.09E-18/TEMP × EXP(528.4/TEMP)	2
9	NO <sub>2</sub> + NO <sub>3</sub> + M	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + M	see Table 4	2
10	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NO <sub>2</sub> + NO <sub>3</sub>	see Table 4	2
11	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + H <sub>2</sub> O	2 HNO <sub>3</sub>	2.59E-22	2
12	NO <sub>2</sub> + NO <sub>3</sub>	NO + NO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	4.5E-14 × EXP(-1258.2/TEMP)	2
13	NO <sub>3</sub> + <i>hν</i>	NO + O <sub>2</sub>	see Table 3	1
14	NO <sub>3</sub> + <i>hν</i>	NO <sub>2</sub> + O	see Table 3	1
15	O <sub>3</sub> + <i>hν</i>	O + O <sub>2</sub>	see Table 3	1
16	O <sub>3</sub> + <i>hν</i>	OSD + O <sub>2</sub>	see Table 3	1
17	OSD + H <sub>2</sub> O	2 OH	2.2E-10	2
18	OSD + M	O + M	1.53E + 11/TEMP × EXP(95.6/TEMP)	2
19	NO + OH + M	HONO + M	see Table 4	2
20	HONO + <i>hν</i>	0.9 NO + 0.1 NO <sub>2</sub> + 0.9 OH + 0.1 HO <sub>2</sub>	see Table 3	1
21	NO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	HONO - NO <sub>2</sub> + HNO <sub>3</sub>	4.0E-24	1
22	NO <sub>2</sub> + OH + M	HNO <sub>3</sub> + M	see Table 4	3
23	HNO <sub>3</sub> + OH	NO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	see Table 5	2
24	CO + OH	HO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	see Table 5	2
25	O <sub>3</sub> + OH	HO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	1.9E-12 × EXP(-1001.5/TEMP)	2
26	NO + HO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> + OH	3.41E-12 × EXP(271.8/TEMP)	2
27	NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + M	HNO <sub>4</sub> + M	see Table 4	2
28	HNO <sub>4</sub>	NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	see Table 4	2
29	HNO <sub>4</sub> + OH	NO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	1.5E-12 × EXP(362.4/TEMP)	2
30	O <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub>	OH + 2 O <sub>2</sub>	1.4E-14 × EXP(-598.9/TEMP)	2
31	HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	see Table 5	2
32	HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	see Table 5	2
33	NO <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub>	0.8 NO <sub>2</sub> + 0.2 HNO <sub>3</sub> + 0.8 OH + O <sub>2</sub>	4.0E-12	2
34	O + O <sub>3</sub>	2 O <sub>2</sub>	8.0E-12 × EXP(-2058.4/TEMP)	2
35	SO <sub>2</sub> + OH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (via SO <sub>3</sub> ) + HO <sub>2</sub>	see Table 4	2
36	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + <i>hν</i>	2 OH	see Table 3	1
37	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + OH	HO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	2.91E-12 × EXP(-161/TEMP)	1
38	O + NO + M	NO <sub>2</sub> + M	6.75E-06/TEMP <sup>2.6</sup>	2
39	HONO + OH	NO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	2.7E-12 × EXP(261.7/TEMP)	2
40	NO <sub>3</sub> + OH	NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	2.0E-11	2
41	NO <sub>3</sub> + NO <sub>3</sub>	2 NO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	8.5E-13 × EXP(-2450.9/TEMP)	2
42	OH + HO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	4.8E-11 × EXP(251.6/TEMP)	2
43	CH <sub>4</sub> + OH	RO <sub>2</sub> 1 + RO <sub>2</sub> T + H <sub>2</sub> O	2.66E-12 × EXP(-1800.2/TEMP)	2
44	HCHO + <i>hν</i>	CO + 2 HO <sub>2</sub>	see Table 3	1
45	HCHO + <i>hν</i>	CO + H <sub>2</sub>	see Table 3	1
46	HCHO + OH	CO + HO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	1.2E-14 × TEMP × EXP(286.9/TEMP)	4
47	HCHO + NO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub> + CO + HO <sub>2</sub>	2.0E-12 × EXP(-2430.8/TEMP)	2
48	MEOH + OH	HO <sub>2</sub> + HCHO + H <sub>2</sub> O	6.0E-18 × TEMP <sup>2</sup> × EXP(170.1/TEMP)	4
49	ETHE + OH	RO <sub>2</sub> 2 + RO <sub>2</sub> T	1.96E-12 × EXP(437.8/TEMP)	5
50	ETHE + NO <sub>3</sub>	RO <sub>2</sub> 3 + RO <sub>2</sub> T	4.89E-18 × TEMP <sup>2</sup> × EXP(-2282.3/TEMP)	5
51	ETHE + O <sub>3</sub>	0.315 CO + 0.06 HO <sub>2</sub> + 0.06 OH + 0.185 ACID + 0.5 HCHO + 0.07 H <sub>2</sub> O	9.14E-15 × EXP(-2580.3/TEMP)	5
52	ETHE + O	0.6 CO + HO <sub>2</sub> + 0.6 RO <sub>2</sub> 1 + 0.4 RO <sub>2</sub> 4 + RO <sub>2</sub> T	7.3E-13	5
53	ETOH + OH	CF(1) HO <sub>2</sub> + CF(1) ALD2 + CF(2) RO <sub>2</sub> 2 + CF(2) RO <sub>2</sub> T + H <sub>2</sub> O	6.18E-18 × TEMP <sup>2</sup> × EXP(532/TEMP)	4
54	OLEL + OH	RO <sub>2</sub> 2 + RO <sub>2</sub> T	5.86E-12 × EXP(500.3/TEMP)	4
55	OLEL + NO <sub>3</sub>	RO <sub>2</sub> 3 + RO <sub>2</sub> T	1.0E-13 × EXP(-800.2/TEMP)	5
56	OLEL + O <sub>3</sub>	0.56 CO + 0.2 CO <sub>2</sub> + 0.36 OH + 0.28 HO <sub>2</sub> + 0.5 HCHO + 0.5 ALD2 + 0.24 ACID + 0.1 ALKL + 0.28 RO <sub>2</sub> 5 + 0.28 RO <sub>2</sub> T	1.0E-17	5
57	OLEL + O	0.5 ALKL + 0.4 ALD2 + 0.1 RO <sub>2</sub> 4 + 0.1 RO <sub>2</sub> 5 + 0.2 RO <sub>2</sub> T	4.66E-12	5
58	ALKL + OH	RO <sub>2</sub> 5 + RO <sub>2</sub> T + H <sub>2</sub> O	3.91E-12	4
59	ALD2 + <i>hν</i>	CO + HO <sub>2</sub> + RO <sub>2</sub> 5 + RO <sub>2</sub> T	see Table 3	1

Table 2. (continued)

Reaction	Reactants	Products	Rate Constants, <sup>a</sup> cm molecule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	References, Comments
60	ALD2 + OH	RO <sub>2</sub> 6 + RO <sub>2</sub> T + H <sub>2</sub> O	6.91E-12 × EXP(250/TEMP)	1
61	ALD2 + NO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub> + RO <sub>2</sub> 6 + RO <sub>2</sub> T	3.0E-13 × EXP(-1427/TEMP)	1
62	KETL + OH	RO <sub>2</sub> 7 + RO <sub>2</sub> T + H <sub>2</sub> O	4.91E-12	6
63	KETL + <i>hν</i>	RO <sub>2</sub> 5 + RO <sub>2</sub> 8 + 2 RO <sub>2</sub> T	see Table 3	1
64	ISOP + OH	0.66 RO <sub>2</sub> 9 + 0.34 RO <sub>2</sub> 10 + RO <sub>2</sub> T	2.55E-11 × EXP(410.2/TEMP)	5
65	ISOP + NO <sub>3</sub>	0.66 RO <sub>2</sub> 11 + 0.34 RO <sub>2</sub> 12 + RO <sub>2</sub> T	3.02E-12 × EXP(-445.9/TEMP)	5
66	ISOP + O <sub>3</sub>	0.068 CO <sub>2</sub> + 0.461 CO + 0.5 HCHO + 0.664 OH + 0.366 HO <sub>2</sub> + 0.054 OLEL + 0.121 ACID + 0.389 MVK + 0.17 MCR + 0.271 RO <sub>2</sub> 13 + 0.095 RO <sub>2</sub> 14 + 0.366 RO <sub>2</sub> T	7.86E-15 × EXP(-1912.9/TEMP)	5
67	ISOP + O	0.925 OLEL + 0.075 ALD2	3.5E-11	5
68	MTBE + OH	RO <sub>2</sub> 15 + RO <sub>2</sub> T + H <sub>2</sub> O	3.2E-12	7
69	ALCH + OH	RO <sub>2</sub> 2 + RO <sub>2</sub> T + H <sub>2</sub> O	see Table 6	8
70	KETH + OH	RO <sub>2</sub> 16 + RO <sub>2</sub> T + H <sub>2</sub> O	see Table 6	8
71	KETH + <i>hν</i>	RO <sub>2</sub> 5 + RO <sub>2</sub> 8 + 2 RO <sub>2</sub> T	see Table 3	1
72	AROO + NO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub> + RAD1	3.77E-12	2
73	AROO + OH	0.16 HO <sub>2</sub> + 0.16 AROO + 0.1 RO <sub>2</sub> 17 + 0.1 RO <sub>2</sub> T + 0.74 RAD2 + 0.1 H <sub>2</sub> O	see Table 6	8
74	OLEH + OH	RO <sub>2</sub> 18 + RO <sub>2</sub> T	see Table 6	8
75	OLEH + NO <sub>3</sub>	RO <sub>2</sub> 19 + RO <sub>2</sub> T	$k_{74} \times k_{55}/k_{54}$	estimated <i>k</i>
76	OLEH + O <sub>3</sub>	0.56 CO + 0.2 CO <sub>2</sub> + 0.36 OH + 0.28 HO <sub>2</sub> + 0.5 HCHO + 0.5 RPR1 + 0.12 ACID + 0.12 UR1 + 0.1 ALKM + 0.28 RO <sub>2</sub> 20 + 0.28 RO <sub>2</sub> T	$k_{74} \times k_{56}/k_{54}$	estimated <i>k</i>
77	OLEH + O	0.5 ALKM + 0.4 RPR1 + 0.1 RO <sub>2</sub> 4 + 0.1 RO <sub>2</sub> 20 + 0.2 RO <sub>2</sub> T	$k_{74}k \times k_{57}/k_{54}$	estimated <i>k</i>
78	ALKM + OH	RO <sub>2</sub> 20 + RO <sub>2</sub> T + H <sub>2</sub> O	see Table 6	8
79	AROL + OH	0.16 HO <sub>2</sub> + 0.16 AROO + 0.06 RO <sub>2</sub> 21 + 0.78 RAD3 + 0.06 RO <sub>2</sub> T + 0.06 H <sub>2</sub> O	3.27E-11	4
80	AROH + OH	0.16 HO <sub>2</sub> + 0.16 AROO + 0.84 RAD4	see Table 6	8
81	ARAL + NO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub> + O <sub>3</sub> - HO <sub>2</sub> + ARAC	1.4E-12 × EXP(-1872.2/TEMP)	2
82	ARAL + OH	0.16 RPR2 + (0.16-CF(39)) HO <sub>2</sub> + CF(39) O <sub>3</sub> + CF(39) ARAC + CF(45) RO <sub>2</sub> 22 + CF(40) RAD5 + CF(45) RO <sub>2</sub> T + (CF(39)) + CF(45)H <sub>2</sub> O	1.29E-11	2
83	ARAC + OH	0.16 HO <sub>2</sub> + 0.16 UR2 + 0.1 RO <sub>2</sub> 23 + 0.74 RAD6 + 0.1 RO <sub>2</sub> T + 0.1 H <sub>2</sub> O	see Table 6	8
84	BIOL + OH	RO <sub>2</sub> 24 + RO <sub>2</sub> T	1.7E-10	9
85	BIOL + NO <sub>3</sub>	RO <sub>2</sub> 25 + RO <sub>2</sub> T	1.46E-11	9
86	BIOL + O <sub>3</sub>	0.445 CO + 0.055 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 0.445 HO <sub>2</sub> + 0.89 OH + 0.055 UR3 + 0.445 UR4 + 0.055 RPR3 + 0.445 RO <sub>2</sub> 26 + 0.445 RO <sub>2</sub> T	2.5E-16	9
87	BIOL + O	0.75 UR5 + 0.25 UR6	$k_{84} \times k_{57}/k_{54}$	estimated <i>k</i>
88	BIOH + OH	RO <sub>2</sub> 27 + RO <sub>2</sub> T	1.77E-10	5
89	BIOH + NO <sub>3</sub>	RO <sub>2</sub> 28 + RO <sub>2</sub> T	2.91E-11	5
90	BIOH + O <sub>3</sub>	0.445 CO + 0.055 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 0.89 OH + 0.055 UR7 + 0.055 UR8 + 0.445 RO <sub>2</sub> 29 + 0.445 RO <sub>2</sub> 30 + 0.89 RO <sub>2</sub> T	1.4E-16	5
91	BIOH + O	0.75 UR9 + 0.25 UR10	8.59E-11	5
92	PAH + OH	0.16 HO <sub>2</sub> + 0.16 UR11 + 0.1 RO <sub>2</sub> 31 + 0.74 RAD7 + 0.1 RO <sub>2</sub> T + 0.1 H <sub>2</sub> O	7.7E-11	6
93	ALKH + OH	RO <sub>2</sub> 32 + RO <sub>2</sub> T + H <sub>2</sub> O	see Table 6	8
94	RO <sub>2</sub> T + HO <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub>	3.41E-13 × EXP(800.2/TEMP)	2
95	RO <sub>2</sub> T + NO	NO	4.2E-12 × EXP(181.2/TEMP)	2
96	RO <sub>2</sub> T + RO <sub>2</sub> T	RO <sub>2</sub> T	1.0E-15	2
97	RAD2 + O <sub>2</sub>	RO <sub>2</sub> 33 + RO <sub>2</sub> T	7.7E + 5/TEMP	10
98	RAD3 + O <sub>2</sub>	RO <sub>2</sub> 34 + RO <sub>2</sub> T	$k_{97}$	
99	RAD4 + O <sub>2</sub>	RO <sub>2</sub> 35 + RO <sub>2</sub> T	$k_{97}$	

Table 2. (continued)

Reaction	Reactants	Products	Rate Constants, <sup>a</sup> cm molecule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	References, Comments
100	RAD5 + O <sub>2</sub>	RO <sub>2</sub> 36 + RO <sub>2</sub> T	<i>k</i> <sub>97</sub>	
101	RAD6 + O <sub>2</sub>	RO <sub>2</sub> 37 + RO <sub>2</sub> T	<i>k</i> <sub>97</sub>	
102	RAD7 + O <sub>2</sub>	RO <sub>2</sub> 38 + RO <sub>2</sub> T	<i>k</i> <sub>97</sub>	
103	RAD1 + NO <sub>2</sub>	RPR4	3.0E-11	10
104	RAD2 + NO <sub>2</sub>	RPR4 + H <sub>2</sub> O	<i>k</i> <sub>103</sub>	
105	RAD3 + NO <sub>2</sub>	UR12 + H <sub>2</sub> O	<i>k</i> <sub>103</sub>	
106	RAD4 + NO <sub>2</sub>	UR13 + H <sub>2</sub> O	<i>k</i> <sub>103</sub>	
107	RAD5 + NO <sub>2</sub>	RPR5 + H <sub>2</sub> O	<i>k</i> <sub>103</sub>	
108	RAD6 + NO <sub>2</sub>	UR14 + H <sub>2</sub> O	<i>k</i> <sub>103</sub>	
109	RAD7 + NO <sub>2</sub>	UR15 + H <sub>2</sub> O	<i>k</i> <sub>103</sub>	
110	RO <sub>2</sub> 1 + NO	NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + HCHO	4.09E-12 × EXP(180.2/TEMP)	11
111	RO <sub>2</sub> 1 + RO <sub>2</sub> T	HO <sub>2</sub> + HCHO + RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>96</sub>	
112	RO <sub>2</sub> 1 + HO <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub> + OH + HCHO	<i>k</i> <sub>94</sub>	
113	RO <sub>2</sub> 2 + NO	NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + HCHO + ALD2	2.45E-12 × EXP(180.2/TEMP)	11
114	RO <sub>2</sub> 2 + RO <sub>2</sub> T	HO <sub>2</sub> + HCHO + ALD2 + RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>96</sub>	
115	RO <sub>2</sub> 2 + HO <sub>2</sub>	OH + HO <sub>2</sub> + HCHO + ALD2	<i>k</i> <sub>94</sub>	
116	RO <sub>2</sub> 3 + NO	2 NO <sub>2</sub> + HCHO + ALD2	<i>k</i> <sub>113</sub>	
117	RO <sub>2</sub> 3 + RO <sub>2</sub> T	NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + HCHO + ALD2 + O <sub>2</sub> + RO <sub>2</sub> T	<i>k</i> <sub>96</sub>	
118	RO <sub>2</sub> 3 + HO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + OH + HCHO + ALD2	<i>k</i> <sub>94</sub>	
119	RO <sub>2</sub> 4 + NO	NO <sub>2</sub> + CO + HO <sub>2</sub> + HCHO	3.45E-12 × EXP(180.2/TEMP)	11
120	RO <sub>2</sub> 4 + RO <sub>2</sub> T	CO + HO <sub>2</sub> + HCHO + RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>96</sub>	
121	RO <sub>2</sub> 4 + HO <sub>2</sub>	CO + HO <sub>2</sub> + OH + HCHO	<i>k</i> <sub>94</sub>	
122	RO <sub>2</sub> 5 + NO	CF(3) ALKL + CF(4) NO <sub>2</sub> + CF(4) HO <sub>2</sub> + CF(4) ALD2	2.91E-12 × EXP(180.2/TEMP)	11
123	RO <sub>2</sub> 5 + RO <sub>2</sub> T	HO <sub>2</sub> + ALD2 + RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>96</sub>	
124	RO <sub>2</sub> 5 + HO <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub> + OH + ALD2	<i>k</i> <sub>94</sub>	
125	RO <sub>2</sub> 6 + NO	NO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> + RO <sub>2</sub> 5 + RO <sub>2</sub> T	1.11E-11 × EXP(180.2/TEMP)	11
126	RO <sub>2</sub> 6 + NO <sub>2</sub> + M	PAN1 + M	see Table 4	12
127	PAN1	NO <sub>2</sub> + RO <sub>2</sub> 6 + RO <sub>2</sub> T	see Table 4	12
128	RO <sub>2</sub> 6 + HO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub> + ACID	<i>k</i> <sub>94</sub>	
129	RO <sub>2</sub> 6 + RO <sub>2</sub> T	CO <sub>2</sub> + RO <sub>2</sub> 5 + 2 RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>96</sub>	
130	RO <sub>2</sub> 7 + NO	NO <sub>2</sub> + ALD2 + RO <sub>2</sub> 8 + RO <sub>2</sub> T	<i>k</i> <sub>113</sub>	
131	RO <sub>2</sub> 7 + RO <sub>2</sub> T	ALD2 + RO <sub>2</sub> 8 + 2 RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>96</sub>	
132	RO <sub>2</sub> 7 + HO <sub>2</sub>	OH + ALD2 + RO <sub>2</sub> 8 + RO <sub>2</sub> T	<i>k</i> <sub>94</sub>	
133	RO <sub>2</sub> 8 + NO	NO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> + RO <sub>2</sub> 1 + RO <sub>2</sub> T	<i>k</i> <sub>125</sub>	
134	RO <sub>2</sub> 8 + NO <sub>2</sub> + M	PAN2 + M	<i>k</i> <sub>126</sub>	
135	PAN2	NO <sub>2</sub> + RO <sub>2</sub> 8 + RO <sub>2</sub> T	<i>k</i> <sub>127</sub>	
136	RO <sub>2</sub> 8 + HO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub> + ACID	<i>k</i> <sub>94</sub>	
137	RO <sub>2</sub> 8 + RO <sub>2</sub> T	CO <sub>2</sub> + RO <sub>2</sub> 1 + 2 RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>96</sub>	
138	RO <sub>2</sub> 9 + NO	CF(5) OLEL + CF(6) NO <sub>2</sub> + CF(6) HO <sub>2</sub> + CF(6) HCHO + CF(6) MVK	2.08E-12 × EXP(180.2/TEMP)	11
139	RO <sub>2</sub> 9 + RO <sub>2</sub> T	HO <sub>2</sub> + MVK + HCHO + RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>96</sub>	
140	RO <sub>2</sub> 9 + HO <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub> + OH + MVK + HCHO	<i>k</i> <sub>94</sub>	
141	RO <sub>2</sub> 10 + NO	NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + HCHO + MCR	<i>k</i> <sub>138</sub>	
142	RO <sub>2</sub> 10 + RO <sub>2</sub> T	HO <sub>2</sub> + HCHO + MCR + RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>96</sub>	
143	RO <sub>2</sub> 10 + HO <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub> + OH + HCHO + MCR	<i>k</i> <sub>94</sub>	
144	RO <sub>2</sub> 11 + NO	2 NO <sub>2</sub> + HCHO + MVK	<i>k</i> <sub>138</sub>	
145	RO <sub>2</sub> 11 + RO <sub>2</sub> T	NO <sub>2</sub> + HCHO + MVK + RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>96</sub>	
146	RO <sub>2</sub> 11 + HO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> + OH + HCHO + MVK	<i>k</i> <sub>94</sub>	
147	RO <sub>2</sub> 12 + NO	2 NO <sub>2</sub> + HCHO + MCR	<i>k</i> <sub>138</sub>	
148	RO <sub>2</sub> 12 + RO <sub>2</sub> T	NO <sub>2</sub> + HCHO + MCR + RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>96</sub>	
149	RO <sub>2</sub> 12 + HO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> + OH + HCHO + MCR	<i>k</i> <sub>94</sub>	
150	RO <sub>2</sub> 13 + NO	NO <sub>2</sub> + HCHO + RO <sub>2</sub> 39 + RO <sub>2</sub> T	<i>k</i> <sub>113</sub>	
151	RO <sub>2</sub> 13 + RO <sub>2</sub> T	HCHO + RO <sub>2</sub> 39 + 2 RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>96</sub>	
152	RO <sub>2</sub> 13 + HO <sub>2</sub>	HCHO + OH + RO <sub>2</sub> 39 + RO <sub>2</sub> T	<i>k</i> <sub>94</sub>	
153	RO <sub>2</sub> 39 + NO	NO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> + RO <sub>2</sub> 14 + RO <sub>2</sub> T	<i>k</i> <sub>125</sub>	
154	RO <sub>2</sub> 39 + NO <sub>2</sub> + M	PAN3 + M	<i>k</i> <sub>126</sub>	
155	PAN3	NO <sub>2</sub> + RO <sub>2</sub> 39 + RO <sub>2</sub> T	<i>k</i> <sub>127</sub>	
156	RO <sub>2</sub> 39 + HO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub> + 0.5 OLEL + 0.5 ACID	<i>k</i> <sub>94</sub>	
157	RO <sub>2</sub> 39 + RO <sub>2</sub> T	CO <sub>2</sub> + RO <sub>2</sub> 14 + 2 RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>96</sub>	
158	RO <sub>2</sub> 14 + NO	CF(7) OLEL + CF(8) NO <sub>2</sub> + CF(8) RO <sub>2</sub> 7 + CF(8) RO <sub>2</sub> T	<i>k</i> <sub>122</sub>	
159	RO <sub>2</sub> 14 + RO <sub>2</sub> T	RO <sub>2</sub> 7 + 2 RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>96</sub>	
160	RO <sub>2</sub> 14 + HO <sub>2</sub>	OH + RO <sub>2</sub> 7 + RO <sub>2</sub> T	<i>k</i> <sub>94</sub>	

Table 2. (continued)

Reaction	Reactants	Products	Rate Constants, <sup>a</sup> cm molecule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	References, Comments
161	RO <sub>2</sub> 15 + NO	NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + CF(9) ALD2 + CF(10) HCHO + CF(11) KETL + CF(12) ALKL	<i>k</i> <sub>138</sub>	
162	RO <sub>2</sub> 15 + RO <sub>2</sub> T	HO <sub>2</sub> + CF(13) ALD2 + CF(14) HCHO + CF(15) KETL + CF(16) ALKL + RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>96</sub>	
163	RO <sub>2</sub> 15 + HO <sub>2</sub>	OH + HO <sub>2</sub> + CF(13) ALD2 + CF(14) HCHO + CF(15) KETL + CF(16) ALKL	<i>k</i> <sub>94</sub>	
164	RO <sub>2</sub> 16 + NO	NO <sub>2</sub> + ALD2 + RO <sub>2</sub> 8 + RO <sub>2</sub> T	1.48E-12 × EXP(180.2/TEMP)	11
165	RO <sub>2</sub> 16 + RO <sub>2</sub> T	ALD2 + RO <sub>2</sub> 8 + 2 RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>96</sub>	
166	RO <sub>2</sub> 16 + HO <sub>2</sub>	OH + ALD2 + RO <sub>2</sub> 8 + RO <sub>2</sub> T	<i>k</i> <sub>94</sub>	
167	RO <sub>2</sub> 17 + NO	CF(21) AP1 + CF(22) NO <sub>2</sub> + CF(22) HO <sub>2</sub> + CF(22) RPR2	1.25E-12 × EXP(180.2/TEMP)	11
168	RO <sub>2</sub> 17 + RO <sub>2</sub> T	HO <sub>2</sub> + RPR2 + RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>96</sub>	
169	RO <sub>2</sub> 17 + HO <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub> + OH + RPR2	<i>k</i> <sub>94</sub>	
170	RO <sub>2</sub> 18 + NO	CF(19) AP2 + CF(20) NO <sub>2</sub> + CF(20) HO <sub>2</sub> + CF(20) UR16	<i>k</i> <sub>167</sub>	
171	RO <sub>2</sub> 18 + RO <sub>2</sub> T	HO <sub>2</sub> + UR16 + RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>96</sub>	
172	RO <sub>2</sub> 18 + HO <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub> + OH + UR16	<i>k</i> <sub>94</sub>	
173	RO <sub>2</sub> 19 + NO	2 NO <sub>2</sub> + HCHO + RPR1	1.05E-12 × EXP(180.2/TEMP)	11
174	RO <sub>2</sub> 19 + RO <sub>2</sub> T	NO <sub>2</sub> + HCHO + RPR1 + RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>96</sub>	
175	RO <sub>2</sub> 19 + HO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> + OH + HCHO + RPR1	<i>k</i> <sub>94</sub>	
176	RO <sub>2</sub> 20 + NO	CF(17) AP3 + CF(18) NO <sub>2</sub> + CF(18) RO <sub>2</sub> 18 + CF(18) RO <sub>2</sub> T	<i>k</i> <sub>167</sub>	
177	RO <sub>2</sub> 20 + RO <sub>2</sub> T	RO <sub>2</sub> 18 + 2 RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>96</sub>	
178	RO <sub>2</sub> 20 + HO <sub>2</sub>	OH + RO <sub>2</sub> 18 + RO <sub>2</sub> T	<i>k</i> <sub>94</sub>	
179	RO <sub>2</sub> 21 + NO	CF(23) AP4 + CF(24) NO <sub>2</sub> + CF(24) HO <sub>2</sub> + CF(24) ARAL	<i>k</i> <sub>173</sub>	
180	RO <sub>2</sub> 21 + RO <sub>2</sub> T	HO <sub>2</sub> + ARAL + RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>96</sub>	
181	RO <sub>2</sub> 21 + HO <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub> + OH + ARAL	<i>k</i> <sub>94</sub>	
182	RO <sub>2</sub> 22 + NO	CF(41) AP5 + CF(42) NO <sub>2</sub> + CF(42) HO <sub>2</sub> + CF(42) RPR6	<i>k</i> <sub>167</sub>	
183	RO <sub>2</sub> 22 + RO <sub>2</sub> T	HO <sub>2</sub> + RPR6 + RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>96</sub>	
184	RO <sub>2</sub> 22 + HO <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub> + OH + RPR6	<i>k</i> <sub>94</sub>	
185	RO <sub>2</sub> 23 + NO	CF(43) AP6 + CF(44) NO <sub>2</sub> + CF(44) HO <sub>2</sub> + CF(44) RPR7	<i>k</i> <sub>167</sub>	
186	RO <sub>2</sub> 23 + RO <sub>2</sub> T	HO <sub>2</sub> + RPR7 + RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>96</sub>	
187	RO <sub>2</sub> 23 + HO <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub> + OH + RPR7	<i>k</i> <sub>94</sub>	
188	RO <sub>2</sub> 24 + NO	CF(25) AP7 + CF(26) NO <sub>2</sub> + CF(26) HO <sub>2</sub> + CF(26) RPR3	8.89E-13 × EXP(180.2/TEMP)	11
189	RO <sub>2</sub> 24 + RO <sub>2</sub> T	HO <sub>2</sub> + RPR3 + RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>96</sub>	
190	RO <sub>2</sub> 24 + HO <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub> + OH + RPR3	<i>k</i> <sub>94</sub>	
191	RO <sub>2</sub> 25 + NO	2 NO <sub>2</sub> + RPR3	<i>k</i> <sub>188</sub>	
192	RO <sub>2</sub> 25 + RO <sub>2</sub> T	NO <sub>2</sub> + RPR3 + RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>96</sub>	
193	RO <sub>2</sub> 25 + HO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> + OH + RPR3	<i>k</i> <sub>94</sub>	
194	RO <sub>2</sub> 26 + NO	NO <sub>2</sub> + UR17 + RO <sub>2</sub> 8 + RO <sub>2</sub> T	<i>k</i> <sub>188</sub>	
195	RO <sub>2</sub> 26 + RO <sub>2</sub> T	UR17 + RO <sub>2</sub> 8 + 2 RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>96</sub>	
196	RO <sub>2</sub> 26 + HO <sub>2</sub>	UR17 + OH + RO <sub>2</sub> 8 + RO <sub>2</sub> T	<i>k</i> <sub>94</sub>	
197	RO <sub>2</sub> 27 + NO	CF(27) AP8 + CF(28) NO <sub>2</sub> + CF(28) HO <sub>2</sub> + CF(28) UR7	<i>k</i> <sub>188</sub>	
198	RO <sub>2</sub> 27 + RO <sub>2</sub> T	HO <sub>2</sub> + UR7 + RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>96</sub>	
199	RO <sub>2</sub> 27 + HO <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub> + OH + UR7	<i>k</i> <sub>94</sub>	
200	RO <sub>2</sub> 28 + NO	2 NO <sub>2</sub> + UR7	<i>k</i> <sub>188</sub>	
201	RO <sub>2</sub> 28 + RO <sub>2</sub> T	NO <sub>2</sub> + UR7 + RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>96</sub>	
202	RO <sub>2</sub> 28 + HO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> + OH + UR7	<i>k</i> <sub>94</sub>	
203	RO <sub>2</sub> 29 + NO	CF(29) AP9 + CF(30) NO <sub>2</sub> + CF(30) RO <sub>2</sub> 40 + CF(30) RO <sub>2</sub> T	<i>k</i> <sub>173</sub>	
204	RO <sub>2</sub> 29 + RO <sub>2</sub> T	RO <sub>2</sub> 40 + 2 RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>96</sub>	
205	RO <sub>2</sub> 29 + HO <sub>2</sub>	OH + RO <sub>2</sub> 40 + RO <sub>2</sub> T	<i>k</i> <sub>94</sub>	
206	RO <sub>2</sub> 40 + NO	NO <sub>2</sub> + RPR8 + RO <sub>2</sub> 8 + RO <sub>2</sub> T	<i>k</i> <sub>173</sub>	
207	RO <sub>2</sub> 40 + RO <sub>2</sub> T	RPR8 + RO <sub>2</sub> 8 + 2 RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>96</sub>	
208	RO <sub>2</sub> 40 + HO <sub>2</sub>	OH + RPR8 + RO <sub>2</sub> 8 + RO <sub>2</sub> T	<i>k</i> <sub>94</sub>	
209	RO <sub>2</sub> 30 + NO	NO <sub>2</sub> + UR18 + RO <sub>2</sub> 8 + RO <sub>2</sub> T	<i>k</i> <sub>188</sub>	
210	RO <sub>2</sub> 30 + RO <sub>2</sub> T	UR18 + RO <sub>2</sub> 8 + 2 RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>96</sub>	
211	RO <sub>2</sub> 30 + HO <sub>2</sub>	OH + UR18 + RO <sub>2</sub> 8 + RO <sub>2</sub> T	<i>k</i> <sub>94</sub>	
212	RO <sub>2</sub> 31 + NO	CF(31) AP10 + CF(32) NO <sub>2</sub> + CF(32) HO <sub>2</sub> + CF(32) UR19	6.32E-13 × EXP(180.2/TEMP)	11
213	RO <sub>2</sub> 31 + RO <sub>2</sub> T	HO <sub>2</sub> + UR19 + RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>96</sub>	
214	RO <sub>2</sub> 31 + HO <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub> + OH + UR19	<i>k</i> <sub>94</sub>	

Table 2. (continued)

Reaction	Reactants	Products	Rate Constants, <sup>a</sup> cm molecule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	References, Comments
215	RO <sub>2</sub> 32 + NO	CF(33) AP11 + CF(34) NO <sub>2</sub> + CF(34) RO <sub>2</sub> 41 + CF(34) RO <sub>2</sub> T	3.2E-13 × EXP(180.2/TEMP)	11
216	RO <sub>2</sub> 32 + RO <sub>2</sub> T	RO <sub>2</sub> 41 + 2 RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>96</sub>	
217	RO <sub>2</sub> 32 + HO <sub>2</sub>	OH + RO <sub>2</sub> 41 + RO <sub>2</sub> T	<i>k</i> <sub>94</sub>	
218	RO <sub>2</sub> 41 + NO	CF(35) AP12 + CF(36) NO <sub>2</sub> + CF(36) HO <sub>2</sub> + CF(36) UR20	<i>k</i> <sub>215</sub>	
219	RO <sub>2</sub> 41 + RO <sub>2</sub> T	HO <sub>2</sub> + UR20 + RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>96</sub>	
220	RO <sub>2</sub> 41 + HO <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub> + OH + UR20	<i>k</i> <sub>94</sub>	
221	RO <sub>2</sub> 33	RO <sub>2</sub> 42 + RO <sub>2</sub> T	1.64E+42/TEMP <sup>11.4</sup> × EXP(-9460/TEMP)	13
222	RO <sub>2</sub> 33 + NO	NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + RPR9	<i>k</i> <sub>167</sub>	
223	RO <sub>2</sub> 33 + RO <sub>2</sub> T	HO <sub>2</sub> + RPR9 + RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>96</sub>	
224	RO <sub>2</sub> 33 + HO <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub> + OH + RPR9	<i>k</i> <sub>94</sub>	
225	RO <sub>2</sub> 42 + NO	NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + RP10 + MGLY	<i>k</i> <sub>167</sub>	
226	RO <sub>2</sub> 42 + RO <sub>2</sub> T	HO <sub>2</sub> + RP10 + MGLY + O <sub>2</sub> + RO <sub>2</sub> T	<i>k</i> <sub>96</sub>	
227	RO <sub>2</sub> 42 + HO <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub> + OH + RP10 + MGLY	<i>k</i> <sub>94</sub>	
228	RO <sub>2</sub> 34	RO <sub>2</sub> 43 + RO <sub>2</sub> T	<i>k</i> <sub>221</sub>	
229	RO <sub>2</sub> 34 + NO	NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + RP11	<i>k</i> <sub>173</sub>	
230	RO <sub>2</sub> 34 + RO <sub>2</sub> T	HO <sub>2</sub> + RP11 + RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>96</sub>	
231	RO <sub>2</sub> 34 + HO <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub> + OH + RP11	<i>k</i> <sub>94</sub>	
232	RO <sub>2</sub> 43 + NO	NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + RP10 + MGLY	<i>k</i> <sub>173</sub>	
233	RO <sub>2</sub> 43 + RO <sub>2</sub> T	HO <sub>2</sub> + RP10 + MGLY + O <sub>2</sub> + RO <sub>2</sub> T	<i>k</i> <sub>96</sub>	
234	RO <sub>2</sub> 43 + HO <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub> + OH + RP10 + MGLY	<i>k</i> <sub>94</sub>	
235	RO <sub>2</sub> 35	RO <sub>2</sub> 44 + RO <sub>2</sub> T	<i>k</i> <sub>221</sub>	
236	RO <sub>2</sub> 35 + NO	NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + RP11	<i>k</i> <sub>188</sub>	
237	RO <sub>2</sub> 35 + RO <sub>2</sub> T	HO <sub>2</sub> + RP11 + RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>96</sub>	
238	RO <sub>2</sub> 35 + HO <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub> + OH + RP11	<i>k</i> <sub>94</sub>	
239	RO <sub>2</sub> 44 + NO	NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + RP10 + MGLY	<i>k</i> <sub>188</sub>	
240	RO <sub>2</sub> 44 + RO <sub>2</sub> T	HO <sub>2</sub> + RP10 + MGLY + O <sub>2</sub> + RO <sub>2</sub> T	<i>k</i> <sub>96</sub>	
241	RO <sub>2</sub> 44 + HO <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub> + OH + RP10 + MGLY	<i>k</i> <sub>94</sub>	
242	RO <sub>2</sub> 36	RO <sub>2</sub> 45 + RO <sub>2</sub> T	<i>k</i> <sub>221</sub>	
243	RO <sub>2</sub> 36 + NO	NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + RP12	<i>k</i> <sub>167</sub>	
244	RO <sub>2</sub> 36 + RO <sub>2</sub> T	HO <sub>2</sub> + RP12 + RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>96</sub>	
245	RO <sub>2</sub> 36 + HO <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub> + OH + RP12	<i>k</i> <sub>94</sub>	
246	RO <sub>2</sub> 45 + NO	NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + RP10 + MGLY	<i>k</i> <sub>167</sub>	
247	RO <sub>2</sub> 45 + RO <sub>2</sub> T	HO <sub>2</sub> + RP10 + MGLY + O <sub>2</sub> + RO <sub>2</sub> T	<i>k</i> <sub>96</sub>	
248	RO <sub>2</sub> 45 + HO <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub> + OH + RP10 + MGLY	<i>k</i> <sub>94</sub>	
249	RO <sub>2</sub> 37	RO <sub>2</sub> 46 + RO <sub>2</sub> T	<i>k</i> <sub>221</sub>	
250	RO <sub>2</sub> 37 + NO	NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + RP13	<i>k</i> <sub>167</sub>	
251	RO <sub>2</sub> 37 + RO <sub>2</sub> T	HO <sub>2</sub> + RP13 + RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>96</sub>	
252	RO <sub>2</sub> 37 + HO <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub> + OH + RP13	<i>k</i> <sub>94</sub>	
253	RO <sub>2</sub> 46 + NO	NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + RP10 + MGLY	<i>k</i> <sub>167</sub>	
254	RO <sub>2</sub> 46 + RO <sub>2</sub> T	HO <sub>2</sub> + RP10 + MGLY + O <sub>2</sub> + RO <sub>2</sub> T	<i>k</i> <sub>96</sub>	
255	RO <sub>2</sub> 46 + HO <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub> + OH + RP10 + MGLY	<i>k</i> <sub>94</sub>	
256	RO <sub>2</sub> 38	RO <sub>2</sub> 47 + RO <sub>2</sub> T	<i>k</i> <sub>221</sub>	
257	RO <sub>2</sub> 38 + NO	NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + RP14	<i>k</i> <sub>212</sub>	
258	RO <sub>2</sub> 38 + RO <sub>2</sub> T	HO <sub>2</sub> + RP14 + RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>96</sub>	
259	RO <sub>2</sub> 38 + HO <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub> + OH + RP14	<i>k</i> <sub>94</sub>	
260	RO <sub>2</sub> 47 + NO	NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + RP15 + MGLY	<i>k</i> <sub>212</sub>	
261	RO <sub>2</sub> 47 + RO <sub>2</sub> T	HO <sub>2</sub> + RP15 + MGLY + O <sub>2</sub> + RO <sub>2</sub> T	<i>k</i> <sub>96</sub>	
262	RO <sub>2</sub> 47 + HO <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub> + OH + RP15 + MGLY	<i>k</i> <sub>94</sub>	
263	MGLY + OH	RO <sub>2</sub> 48 + RO <sub>2</sub> T + H <sub>2</sub> O	1.72E-11	5
264	MGLY + NO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub> + RO <sub>2</sub> 48 + RO <sub>2</sub> T	1.4E-12 × EXP(-1897.3/TEMP)	2
265	MGLY + <i>hν</i>	CO + HO <sub>2</sub> + RO <sub>2</sub> 8 + RO <sub>2</sub> T	see Table 3	1
266	RO <sub>2</sub> 48 + NO	NO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> + RO <sub>2</sub> 8 + RO <sub>2</sub> T	<i>k</i> <sub>125</sub>	
267	RO <sub>2</sub> 48 + NO <sub>2</sub> + M	PAN4 + M	<i>k</i> <sub>126</sub>	
268	PAN4	NO <sub>2</sub> + RO <sub>2</sub> 48 + RO <sub>2</sub> T	<i>k</i> <sub>127</sub>	
269	RO <sub>2</sub> 48 + HO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub> + UR21	<i>k</i> <sub>94</sub>	
270	RO <sub>2</sub> 48 + RO <sub>2</sub> T	CO <sub>2</sub> + RO <sub>2</sub> 8 + 2 RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>96</sub>	
271	MVK + OH	RO <sub>2</sub> 49 + RO <sub>2</sub> T	4.14E-12 × EXP(452.9/TEMP)	2
272	MVK + O <sub>3</sub>	0.56 CO + 0.2 CO <sub>2</sub> + 0.28 HO <sub>2</sub> + 0.36 OH + 0.5 MGLY + 0.5 HCHO + 0.12 ACID + 0.1 ALD2 + 0.12 UR21 + 0.28 RO <sub>2</sub> 8 + 0.28 RO <sub>2</sub> T + 0.2 H <sub>2</sub> O	7.5E-16 × EXP(-1519.9/TEMP)	2
273	MVK + O	0.85 KETL + 0.15 RO <sub>2</sub> 4 + 0.15 RO <sub>2</sub> 8 + 0.3 RO <sub>2</sub> T	4.32E-12	2

Table 2. (continued)

Reaction	Reactants	Products	Rate Constants, <sup>a</sup> cm molecule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	References, Comments
274	RO <sub>2</sub> 49 + NO	NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + MGLY + HCHO	$k_{113}$	
275	RO <sub>2</sub> 49 + RO <sub>2</sub> T	HO <sub>2</sub> + MGLY + HCHO + RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	$k_{96}$	
276	RO <sub>2</sub> 49 + HO <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub> + OH + MGLY + HCHO	$k_{94}$	
277	MCR + OH	CF(46) RO <sub>2</sub> 50 + CF(46) H <sub>2</sub> O + CF(47) RO <sub>2</sub> 51 + RO <sub>2</sub> T	$1.86\text{E-}11 \times \text{EXP}(176.1/\text{TEMP})$	2
278	MCR + NO <sub>3</sub>	CF(46) HNO <sub>3</sub> + CF(46) RO <sub>2</sub> 50 + CF(47) RO <sub>2</sub> 52 + RO <sub>2</sub> T	$1.5\text{E-}12 \times \text{EXP}(-1726.2/\text{TEMP})$	2
279	MCR + O <sub>3</sub>	0.41 CO + 0.41 HO <sub>2</sub> + 0.82 OH + 0.5 HCHO + 0.59 MGLY + 0.09 ACID + 0.41 RO <sub>2</sub> 53 + 0.41 RO <sub>2</sub> T	$1.36\text{E-}15 \times \text{EXP}(-2113.7/\text{TEMP})$	2
280	MCR + O	0.15 CO + 0.15 HO <sub>2</sub> + 0.85 ALD2 + 0.15 RO <sub>2</sub> 7 + 0.15 RO <sub>2</sub> T	6.34E-12	2
281	RO <sub>2</sub> 50 + NO	CO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> + RO <sub>2</sub> 14 + RO <sub>2</sub> T	$k_{125}$	
282	RO <sub>2</sub> 50 + NO <sub>2</sub> + M	PAN5 + M	$k_{126}$	
283	PAN5	NO <sub>2</sub> + RO <sub>2</sub> 50 + RO <sub>2</sub> T	$k_{127}$	
284	RO <sub>2</sub> 50 + HO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub> + 0.5 ACID + 0.5 OLEL	$k_{94}$	
285	RO <sub>2</sub> 50 + RO <sub>2</sub> T	CO <sub>2</sub> + RO <sub>2</sub> 14 + 2 RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	$k_{96}$	
286	RO <sub>2</sub> 51 + NO	NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + HCHO + MGLY	$k_{113}$	
287	RO <sub>2</sub> 51 + HO <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub> + HCHO + MGLY + RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	$k_{94}$	
288	RO <sub>2</sub> 51 + RO <sub>2</sub> T	HO <sub>2</sub> + OH + MGLY + HCHO	$k_{96}$	
289	RO <sub>2</sub> 52 + NO	2 NO <sub>2</sub> + MGLY + HCHO	$k_{113}$	
290	RO <sub>2</sub> 52 + HO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> + MGLY + HCHO + RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	$k_{94}$	
291	RO <sub>2</sub> 52 + RO <sub>2</sub> T	NO <sub>2</sub> + OH + MGLY + HCHO	$k_{96}$	
292	RO <sub>2</sub> 53 + NO	NO <sub>2</sub> + HCHO + RO <sub>2</sub> 54 + RO <sub>2</sub> T	$k_{122}$	
293	RO <sub>2</sub> 53 + HO <sub>2</sub>	HCHO + RO <sub>2</sub> 54 + 2 RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	$k_{94}$	
294	RO <sub>2</sub> 53 + RO <sub>2</sub> T	OH + HCHO + RO <sub>2</sub> 54 + RO <sub>2</sub> T	$k_{96}$	
295	RO <sub>2</sub> 54 + NO	CO <sub>2</sub> + CO + NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	$k_{125}$	
296	RO <sub>2</sub> 54 + NO <sub>2</sub> + M	PAN6 + M	$k_{126}$	
297	PAN6	NO <sub>2</sub> + RO <sub>2</sub> 54 + NO <sub>2</sub>	$k_{127}$	
298	RO <sub>2</sub> 54 + HO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub> + RP16	$k_{94}$	
299	RO <sub>2</sub> 54 + RO <sub>2</sub> T	CO <sub>2</sub> + CO + HO <sub>2</sub> + RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	$k_{96}$	
300	RPR1 + OH	RO <sub>2</sub> 55 + RO <sub>2</sub> T + H <sub>2</sub> O	see Table 6	8
301	RPR1 + NO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub> + RO <sub>2</sub> 55 + RO <sub>2</sub> T	$k_{61} \times k_{300}/k_{60}$	estimated $k$
302	RPR1 + $h\nu$	CO + HO <sub>2</sub> + RO <sub>2</sub> 20 + RO <sub>2</sub> T	see Table 3	1
303	RO <sub>2</sub> 55 + NO	NO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> + RO <sub>2</sub> 20 + RO <sub>2</sub> T	$k_{125}$	
304	RO <sub>2</sub> 55 + NO <sub>2</sub> + M	PAN7 + M	$k_{126}$	
305	PAN7	NO <sub>2</sub> + RO <sub>2</sub> 55 + RO <sub>2</sub> T	$k_{127}$	
306	RO <sub>2</sub> 55 + HO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub> + UR1	$k_{94}$	
307	RO <sub>2</sub> 55 + RO <sub>2</sub> T	CO <sub>2</sub> + RO <sub>2</sub> 20 + 2 RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	$k_{96}$	
308	RPR2 + OH	O <sub>3</sub> - HO <sub>2</sub> + UR2 + H <sub>2</sub> O	$k_{82}$	
309	RPR3 + OH	RO <sub>2</sub> 56 + RO <sub>2</sub> T + H <sub>2</sub> O	see Table 6	8
310	RPR3 + NO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub> + RO <sub>2</sub> 56 + RO <sub>2</sub> T	$k_{61} \times k_{309}/k_{60}$	estimated $k$
311	RPR3 + $h\nu$	CO + 2 HO <sub>2</sub> + UR4	see Table 3	1
312	RO <sub>2</sub> 56 + NO	NO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + UR4	$k_{125}$	
313	RO <sub>2</sub> 56 + NO <sub>2</sub> + M	PAN8 + M	$k_{126}$	
314	PAN8	NO <sub>2</sub> + RO <sub>2</sub> 56 + RO <sub>2</sub> T	$k_{127}$	
315	RO <sub>2</sub> 56 + HO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub> + UR3	$k_{94}$	
316	RO <sub>2</sub> 56 + RO <sub>2</sub> T	CO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + UR4 + RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	$k_{96}$	
317	RPR4 + NO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub> + RAD8	3.77E-12	2
318	RAD8 + NO <sub>2</sub>	UR22 + H <sub>2</sub> O	$2.30\text{E-}11 \times \text{EXP}(151.0/\text{TEMP})$	2
319	RPR5 + OH	O <sub>3</sub> - HO <sub>2</sub> + UR14 + H <sub>2</sub> O	$k_{82}$	
320	RPR6 + OH	O <sub>3</sub> - HO <sub>2</sub> + RPR7 + H <sub>2</sub> O	$k_{82}$	
321	RPR7 + OH	O <sub>3</sub> - HO <sub>2</sub> + ADAC + H <sub>2</sub> O	$k_{82}$	
322	RPR8 + OH	RO <sub>2</sub> 57 + RO <sub>2</sub> T + H <sub>2</sub> O	see Table 6	8
323	RPR8 + NO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub> + RO <sub>2</sub> 57 + RO <sub>2</sub> T	$k_{61} \times k_{322}/k_{60}$	estimated $k$
324	RPR8 + $h\nu$	CO + HO <sub>2</sub> + RO <sub>2</sub> 9 + RO <sub>2</sub> T	see Table 3	1
325	RPR8 + $h\nu$	HO <sub>2</sub> + RO <sub>2</sub> 57 + RO <sub>2</sub> T	see Table 3	1
326	RO <sub>2</sub> 57 + NO	NO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> + RO <sub>2</sub> 9 + RO <sub>2</sub> T	$k_{125}$	
327	RO <sub>2</sub> 57 + NO <sub>2</sub>	PAN9	$k_{126}$	
328	PAN9	NO <sub>2</sub> + RO <sub>2</sub> 57 + RO <sub>2</sub> T	$k_{127}$	
329	RO <sub>2</sub> 57 + HO <sub>2</sub>	UR23 + O <sub>3</sub>	$k_{94}$	
330	RO <sub>2</sub> 57 + RO <sub>2</sub> T	CO <sub>2</sub> + RO <sub>2</sub> 9 + 2 RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	$k_{96}$	
331	RPR9 + OH	O <sub>3</sub> - HO <sub>2</sub> + RP17 + H <sub>2</sub> O	see Table 6	8
332	RP10 + OH	HO <sub>2</sub> + UR24 + H <sub>2</sub> O	see Table 6	8
333	RP10 + $h\nu$	UR25	see Table 3	1
334	RP11 + OH	O <sub>3</sub> - HO <sub>2</sub> + UR26 + H <sub>2</sub> O	see Table 6	8
335	RP12 + OH	O <sub>3</sub> - HO <sub>2</sub> + RP13 + H <sub>2</sub> O	see Table 6	8
336	RP13 + OH	O <sub>3</sub> - HO <sub>2</sub> + RP18 + H <sub>2</sub> O	see Table 6	8
337	RP14 + OH	O <sub>3</sub> - HO <sub>2</sub> + RP19 + H <sub>2</sub> O	see Table 6	8
338	RP15 + OH	O <sub>3</sub> - HO <sub>2</sub> + UR27 + H <sub>2</sub> O	see Table 6	8
339	RP16 + OH	RO <sub>2</sub> 58 + RO <sub>2</sub> T + H <sub>2</sub> O	$k_{263}$	

**Table 2.** (continued)

Reaction	Reactants	Products	Rate Constants, <sup>a</sup> cm molecule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	References, Comments
340	RP16 + NO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub> + RO <sub>2</sub> 58 + RO <sub>2</sub> T	$k_{264}$	
341	RP16 + <i>hν</i>	2 CO + OH + HO <sub>2</sub>	see Table 3	1
342	RO <sub>2</sub> 58 + NO	CO + CO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> + OH	$k_{125}$	
343	RO <sub>2</sub> 58 + NO <sub>2</sub> + M	PN10 + M	$k_{126}$	
344	PN10	NO <sub>2</sub> + RO <sub>2</sub> 58 + RO <sub>2</sub> T	$k_{127}$	
345	RO <sub>2</sub> 58 + HO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub> + UR28	$k_{94}$	
346	RO <sub>2</sub> 58 + RO <sub>2</sub> T	CO + CO <sub>2</sub> + OH + RO <sub>2</sub> T + O <sub>2</sub>	$k_{96}$	
347	RP17 + OH	O <sub>3</sub> - HO <sub>2</sub> + UR29 + H <sub>2</sub> O	see Table 6	8
348	RP18 + OH	O <sub>3</sub> - HO <sub>2</sub> + UR30 + H <sub>2</sub> O	see Table 6	8
349	RP19 + OH	O <sub>3</sub> - HO <sub>2</sub> + UR31 + H <sub>2</sub> O	see Table 6	8
350	AP1 + OH	NO <sub>2</sub> + RPR2 + H <sub>2</sub> O	see Table 6	8
351	AP2 + OH	NO <sub>2</sub> + UR16 + H <sub>2</sub> O	see Table 6	8
352	AP3 + OH	NO <sub>2</sub> + UR32 + H <sub>2</sub> O	see Table 6	8
353	AP4 + OH	NO <sub>2</sub> + ARAL + H <sub>2</sub> O	see Table 6	8
354	AP5 + OH	NO <sub>2</sub> + RPR6 + H <sub>2</sub> O	see Table 6	8
355	AP6 + OH	NO <sub>2</sub> + RPR7 + H <sub>2</sub> O	see Table 6	8
356	AP7 + OH	NO <sub>2</sub> + RPR3 + H <sub>2</sub> O	see Table 6	8
357	AP8 + OH	NO <sub>2</sub> + UR7 + H <sub>2</sub> O	see Table 6	8
358	AP9 + OH	NO <sub>2</sub> + UR33 + H <sub>2</sub> O	see Table 6	8
359	AP10 + OH	NO <sub>2</sub> + UR19 + H <sub>2</sub> O	see Table 6	8
360	AP11 + OH	NO <sub>2</sub> + UR34 + H <sub>2</sub> O	see Table 6	8
361	AP12 + OH	NO <sub>2</sub> + UR20 + H <sub>2</sub> O	see Table 6	8

<sup>a</sup>If reaction rates depend on concentrations of M or O<sub>2</sub>, these rate constants already take this into account by multiplying by the appropriate factor. The host model requires rate constants in ppm min<sup>-1</sup> units. For example, to convert from cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> to ppm<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>, multiply by 4.4E+17/TEMP. The CF(*i*) factors represent product stoichiometric yields estimated or determined kinetically: CF(1), CF(2), CF(39), CF(40), and CF(45)–CF(47) [Kwok and Atkinson, 1995]; CF(9)–CF(16) [Japar et al., 1990]; and all others [Carter and Atkinson, 1989]. Rate constant references: 1, Harley et al. [1993]/Lurmann et al. [1987]; 2, Carter/SAPRC-97 and Carter/SAPRC-99; 3, Dransfield et al. [1999]; 4, Atkinson [1994]; 5, Atkinson [1997]; 6, Atkinson [1990]; 7, Japar et al. [1990]; 8, Kwok and Atkinson [1995]; 9, Hoffmann et al. [1997]; 10, Goumri et al. [1992]; 11, Jenkin et al. [1997]; 12, Stockwell et al. [1997]; 13, Lay et al. [1996].

FIGURE 7.2 – Réactions chimiques contenues dans CACM. Extrait de (Griffin, 2002)

**Table 4.** Three-Body Kinetics Rate Constant Calculations<sup>a</sup>

Reaction	$k_o^{300}$	$n$	$k_{inf}^{300}$	$m$	$F$
4	9.0E-32	2	2.2E-11	0	0.8
9	2.8E-30	3.5	2.0E-12	0.2	0.45
10	equilibrium with (9)				
19	7.0E-31	2.6	3.6E-11	0.1	0.6
22 <sup>b</sup>	2.85E-30	2.67	3.13E-11	0	see footnote
27	1.8E-31	3.2	4.7E-12	0	0.6
28	equilibrium with (27)				
35	4.1E-31	3.3	2.0E-12	0	0.45
126	9.7E-29	5.6	9.3E-12	1.5	0.6
127	equilibrium with (126)				

<sup>a</sup>Three-body rate constants at temperature  $T$  (K) and pressure corresponding to  $[M]$  (molecule  $\text{cm}^{-3}$ ) are found via the following formulae:

$$k_o(T) = k_o^{300}(T) \left( \frac{T}{300} \right)^{-n} (\text{cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}),$$

$$k_{inf}(T) = k_{inf}^{300}(T) \left( \frac{T}{300} \right)^{-m} (\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}),$$

$$k(T, z) = \left( \frac{k_o(T)[M]}{1 + (k_o(T)[M]/k_{inf}(T))} \right) F^{(1 + \lceil \log_{10}(k_o(T)[M]/k_{inf}(T)) \rceil)^{-1}}$$

$$(\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}).$$

<sup>b</sup>The rate constant expression for reaction 22 has small correction factors incorporated into it. It is found as given by *Dransfield et al.* [1999].

FIGURE 7.3 – Constantes des réactions trimoléculaires contenues dans CACM. Extrait de ([Griffin, 2002](#))

CACM étant numériquement exigeant, il a été réduit pour aboutir à la création du mécanisme chimique ReLACS 2.0 (Reduced Lumped Atmospheric Chemical System version 2.0, [Tulet et al. \(2006\)](#)). Les espèces de CACM regroupées, et les réactions correspondantes, sont données dans les deux tableaux 7.6 et 7.7 extraits de [Tulet et al. \(2006\)](#).

**Table 5.** Other Rate Constant Calculations

Reaction	Expression <sup>a</sup>	$k_1$	$k_2$	$k_3$
23	a	$7.2\text{E-}15 \times \text{EXP}(785.1/\text{TEMP})$	$4.1\text{E-}16 \times \text{EXP}(1439.4/\text{TEMP})$	$1.9\text{E-}33 \times \text{EXP}(724.7/\text{TEMP})$
24	b	1.3E-13	3.19E-33	–
31	b	$2.2\text{E-}13 \times \text{EXP}(598.9/\text{TEMP})$	$1.85\text{E-}33 \times \text{EXP}(981.4/\text{TEMP})$	–
32 <sup>b</sup>	b	$3.08\text{E-}34 \times \text{EXP}(2798.2/\text{TEMP})$	$2.59\text{E-}54 \times \text{EXP}(3180.7/\text{TEMP})$	–

<sup>a</sup> Three-body rate constants at temperature TEMP (K) and pressure corresponding to  $[M]$  (molecule  $\text{cm}^{-3}$ ) are found via the following formulae:  
(a)  $k(\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}) = k_1 + k_2[M]$  or (b)  $k(\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}) = k_1 + k_3[M](1 + k_2[M]/k_3)$ .

<sup>b</sup> Reaction 32 is third order.

FIGURE 7.4 – Autres constantes de réactions contenues dans CACM. Extrait de (Griffin, 2002)

**Table 6.** Hydroxyl Radical Rate Constants Calculated Using a Structure-Reactivity Relationship<sup>a</sup>

Reaction	$k \times 10^{10}$ ( $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) at 300 K	Reaction	$k \times 10^{10}$ ( $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) at 300 K
69 (ALCH)	0.128	338 (RP15)	0.130
70 (KETH)	0.051	347 (RP17)	2.195
73 (AROO)	2.264	348 (RP18)	1.970
74 (OLEH)	0.347	349 (RP19)	1.336
78 (ALKM)	0.103	350 (AP1)	2.202
80 (AROH)	0.152	351 (AP2)	0.054
83 (ARAC)	0.011	352 (AP3)	0.077
93 (ALKH)	0.197	353 (AP4)	0.331
300 (RPR1)	0.354	354 (AP5)	0.132
309 (RPR3)	0.424	355 (AP6)	0.014
322 (RPR8)	1.145	356 (AP7)	0.305
331 (RPR9)	2.414	357 (AP8)	1.030
332 (RP10)	1.098	358 (AP9)	0.907
334 (RP11)	1.964	359 (AP10)	0.777
335 (RP12)	2.407	360 (AP11)	0.188
336 (RP13)	2.189	361 (AP12)	0.278
337 (RP14)	1.452		

<sup>a</sup> As shown by Kwok and Atkinson [1995], the rate constant for OH oxidation of an organic species is dependent on the number and type of structural components and the location of these groups relative to other groups. For example, ALKH is represented by *n*-hexadecane. There are three types of structural components associated with this molecule:  $-\text{CH}_3$  positioned next to  $-\text{CH}_2-$  (2),  $-\text{CH}_2-$  positioned between  $-\text{CH}_3$  and  $-\text{CH}_2-$  (2), and  $-\text{CH}_2-$  positioned between other  $-\text{CH}_2-$  (14). The rate constant of ALKH is found from  $k_{\text{ALKH}} = 2k_{\text{CH}_3}f_{\text{CH}_2} + 2k_{\text{CH}_2}f_{\text{CH}_3}f_{\text{CH}_2} + 14k_{\text{CH}_2}f_{\text{CH}_2}^2$  where  $k_i$  represents a rate constant for group  $i$  and  $f_i$  represents a temperature dependent substituent factor. In this case,  $k_{\text{CH}_3} = 4.49 \times 10^{-18} T^2 e^{-320/T}$  ( $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ),  $k_{\text{CH}_2} = 4.50 \times 10^{-18} T^2 e^{-253/T}$  ( $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ),  $f_i = e^{E_i/T}$  (dimensionless),  $E_{\text{CH}_3} = 0$  (K), and  $E_{\text{CH}_2} = 61.69$  (K). The parameters for  $k_i$  and  $f_i$  for unsaturated bonds and most functional groups also exist.

FIGURE 7.5 – Autres constantes de réactions contenues dans CACM. Extrait de (Griffin, 2002)

**Table 1.** Lumped Organic Species Respectively Implemented in CACM (Name Given in Appendix A) and ReLACS2<sup>a</sup>

CACM	ReLACS2	Description	Agg <sub>i</sub>
UR21	URG1	WSOC, anthropogenic, low #C (90), product, dissociative, SOA precursor	1.
UR28			1.
UR29	URG2	WSOC, anthropogenic, high #C (184) product, dissociative, SOA precursor	1.
UR26			1.
UR30			1.
RP13	RPG2	WSOC, anthropogenic, high #C (169)	1.
RP17			1.
RPR9	RPG3	WSOC, anthropogenic, #C (154) reactive, nondissociative, SOA precursor	1.
RP12			1.
UR3	URG4	WSOC, biogenic, #C (186) product, dissociative, SOA precursor	1.
UR23			1.
UR31	URG6	less soluble, anthropogenic, low volatility #C (197) product, benzene-based, SOA precursor	1.
AP1			1.
AP6			1.
ADAC	URG7	less soluble, anthropogenic, higher volatility #C (164), product, benzene-based, SOA precursor	1.
UR2			1.
UR14			1.
UR27			1.
RP14	RPG7	less soluble, anthropogenic, higher volatility #C (164) reactive, benzene-based, SOA precursor	1.
RP19			1.0024
UR11	URG8	less soluble, anthropogenic, #C (181) product, naphthalene-based, SOA precursor	1.
UR15			1.
AP10			1.
UR20	URG9	less soluble, anthropogenic, #C (301) product, aliphatic, SOA precursor	1.
UR34			1.
AP11			1.
AP12			1.
UR5	URG10	less soluble, biogenic, #C (170) product, aliphatic, SOA precursor	1.
UR6			1.
AP8			1.
RPR2	RPRL	non-SOA precursor, low reactivity	0.998
RPR6			0.998
RP15			1.002
PAN5	APAN	non-SOA precursor, PAN-type	1.
PAN9			1.

<sup>a</sup>Numbers in parentheses represent approximate molecular weight.

FIGURE 7.6 – Espèces de CACM regroupées dans ReLACS 2.0. Extrait de [Tulet et al. \(2006\)](#)

**Table 2.** Lumped CACM Equations

CACM Number	New Reaction	Kinetic Rate
283, 328	PAN → NO <sub>2</sub> + 0.2693334 RO <sub>2</sub> SO + 0.7306666 RO <sub>2</sub> ST	$k_{157}$ of <i>Griffin et al.</i> [2002]
308, 320, 328	RPRL + OH → H <sub>2</sub> O + O <sub>3</sub> + 1.9505336E-03 RPR7 + 0.9980492 URG7	$1.29 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$
337, 349	RPG7 + OH → O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O + 0.4978706 RPG7 + 0.4998846 URG6	$1.3918795 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$
331, 335	RPG3 + OH → O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O + RPG2	$2.413 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$
360, 361	APG9+ OH → NO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + URG9	$2.249686 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$
336, 347	RPG2 + OH → O <sub>3</sub> + 0.5562513 URG2+ H <sub>2</sub> O + 0.4437492 RP18	$2.1923330 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$

FIGURE 7.7 – Réactions de CACM regroupées dans ReLACS 2.0. Extrait de [Tulet et al. \(2006\)](#)

Ce mécanisme a été par la suite complété par la réactivité en phase aqueuse par [Berger \(2014\)](#) pour aboutir au mécanisme ReLACS 3.0. Les espèces modifiées entre ReLACS 2.0 et ReLACS 3.0 sont présentées dans le tableau 7.8 et leurs réactifs d'équilibre en phase aqueuse dans le tableau 7.9 extraits de la thèse de [Berger \(2014\)](#). Les réactions d'oxydation par le radical OH en phase aqueuse sont listées dans le tableau 7.10.

Espèces ReLACS2	Espèces ReLACS3	Noms
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	acide sulfurique
RO <sub>2</sub> 1	RO <sub>2</sub> 1	radical methyl peroxy
RO <sub>2</sub> 5	RO <sub>2</sub> 5	radical alkyl peroxy
MEOH	MEOH	méthanol
ETOH	ETOH	éthanol
ALCH	ALCH	alcools supérieurs 2<C≤6
HCHO	HCHO	formaldéhyde
ALD2	ALD2	aldéhydes supérieurs 2<C≤6
	GLY	glyoxal
MGLY	MGLY	méthylglyoxal
MVK	MVK	méthyl vinyl cétone
MCR	MCR	méthacroléine
KETL	KETL	cétones 3<C≤6
KETH	KETH	cétones C<6
ACID	ORA1	acide formique
	ORA2	acide acétique
	ACID	mono-acides supérieurs
	ACID2	di-acides
URG1	UR21	acide pyruvique
	UR28	acide oxalique
RP16	RP16	acide glyoxalique

TABLE II.3 – Dénomination et correspondance des espèces chimiques entre ReLACS2 et ReLACS3

FIGURE 7.8 – Correspondance entre les espèces de ReLACS 2.0 et 3.0. Extrait de (Berger, 2014)

Equilibre	K <sub>298(M)</sub>	$\frac{\Delta H}{R}$ (K)	Réf.
HO <sub>2</sub> ↔ H <sup>+</sup> + O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1,60.10 <sup>-5</sup>		Bielski et al. (1985)
HNO <sub>2</sub> ↔ H <sup>+</sup> + NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1,60.10 <sup>-3</sup>	1760	Park and Lee (1988)
HNO <sub>3</sub> ↔ H <sup>+</sup> + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,20.10 <sup>1</sup>		Perrin (1982)
HNO <sub>4</sub> ↔ H <sup>+</sup> + NO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,26.10 <sup>-6</sup>		Goldstein and Czapski (1997)
NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O ↔ OH <sup>-</sup> + NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,70.10 <sup>-5</sup>	4350	Seinfeld and Pandis (1997)
SO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O ↔ H <sup>+</sup> + HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,30.10 <sup>-2</sup>	-1965	Seinfeld and Pandis (1997)
HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ↔ H <sup>+</sup> + SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6,40.10 <sup>-8</sup>	-1430	Seinfeld and Pandis (1997)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ↔ H <sup>+</sup> + HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,00.10 <sup>3</sup>		Seinfeld and Pandis (1997)
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ↔ H <sup>+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,00.10 <sup>-2</sup>		Seinfeld and Pandis (1997)
CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O ↔ H <sup>+</sup> + HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4,30.10 <sup>-7</sup>	920	Seinfeld and Pandis (1997)
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ↔ H <sup>+</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	4,70.10 <sup>-11</sup>	1780	Seinfeld and Pandis (1997)
HCHO + H <sub>2</sub> O ↔ CH <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	2,50.10 <sup>3</sup>	-4030	Bell and Gold (1966)
OHCCCHO + H <sub>2</sub> O ↔ CHOCH(OH) <sub>2</sub>	3,90.10 <sup>3</sup>		Bell and Gold (1966)
CH <sub>3</sub> C(O)CHO + H <sub>2</sub> O ↔ CH <sub>3</sub> C(O)CH(OH) <sub>2</sub>	4,80.10 <sup>2</sup>		Betterton and Hoffmann (1988)
HCOOH ↔ H <sup>+</sup> + HCOO <sup>-</sup>	1,80.10 <sup>-4</sup>	150	Serjeant and Dempsey (1979)
CH <sub>3</sub> COOH ↔ H <sup>+</sup> + CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	1,75.10 <sup>-5</sup>		Serjeant and Dempsey (1979)
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> COOH ↔ H <sup>+</sup> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> COO <sup>-</sup>	1,35.10 <sup>-5</sup>		Handbook of Org. Comp
CH(OH) <sub>2</sub> COOH ↔ H <sup>+</sup> + CHO <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	3,20.10 <sup>-4</sup>		Buxton et al. (1997)
CH <sub>3</sub> C(O)COOH ↔ H <sup>+</sup> + CH <sub>3</sub> C(O)COO <sup>-</sup>	3,55.10 <sup>-3</sup>		Handbook of Org. Comp
HOCCOOH ↔ H <sup>+</sup> + HOCCOO <sup>-</sup>	5,60.10 <sup>-2</sup>		Martell and Smith (1977)
HOCCOO <sup>-</sup> ↔ H <sup>+</sup> + <sup>-</sup> OOCCOO <sup>-</sup>	5,40.10 <sup>-5</sup>		Martell and Smith (1977)

FIGURE 7.9 – Réactions d'équilibre en phase aqueuse. Extrait de (Berger, 2014)

Réactions	$k_{298} (M^{-n+1} s^{-1})$	$\frac{E_a}{R} (K)$	Réf.
$CH_3O_2 + CH_3O_2 \rightarrow 2HCHO + 2HO_2$	$1,70 \cdot 10^8$	2200	Herrmann et al. (1999)
$CH_3OH + OH \rightarrow HCHO + HO_2$	$1,70 \cdot 10^9$	600	Elliot and McCracken (1989)
$CH_3CH_2OH + OH \rightarrow CH_3CHO + HO_2$	$2,10 \cdot 10^9$	1200	Buxton et al. (1988)
$CH_3C(OH)CH_3 + OH \rightarrow 0,5CH_3CHO + 0,5CH_3COCH_3 + HO_2$	$3,30 \cdot 10^9$	1000	Herrmann et al. (2005)
$HCHO + OH \rightarrow HCOOH + HO_2$	$7,80 \cdot 10^8$	1000	Chin and Wine (1994)
$CH_3CHO + OH \rightarrow 0,5CH_3O_2 + 0,5CH_3CH_2O_2 + CO_2$	$3,40 \cdot 10^9$		Herrmann (2003)
$OHCCHO + OH \rightarrow OCHCOOH + HO_2$	$1,10 \cdot 10^9$	1500	Herrmann et al. (2005)
$CH_3COCH_3 + OH \rightarrow 0,47CH_3COCHO + 0,17HCHO + 0,33CH_3CHO + 0,51CH_3O_2 + 0,51CO_2 + 0,05H_2O_2 + 0,33HO_2$	$8,90 \cdot 10^8$	1400	Herrmann et al. (2005)
$CH_3COCHO + OH \rightarrow CH_3COCOHOH + HO_2$	$7,90 \cdot 10^8$	1600	Herrmann et al. (2005)
$HCOOH + OH \rightarrow CO_2 + HO_2 + H_2O$	$1,00 \cdot 10^8$	1000	Chin and Wine (1994)
$HCOO^- + OH + M \rightarrow CO_2 + HO_2 + OH^-$	$3,40 \cdot 10^9$	1200	Chin and Wine (1994)
$CH_3COOH + OH \rightarrow OCHCOOH + 0,5H_2O_2 + H_2O$	$1,50 \cdot 10^7$	1300	Herrmann et al. (2005)
$CH_3COO^- + OH \rightarrow OCHCOOH + 0,5H_2O_2 + OH^-$	$1,00 \cdot 10^8$	1800	Herrmann et al. (2005)
$CH_3CH_2COOH + OH \rightarrow CH_3CH_2O_2 + CO_2$	$3,20 \cdot 10^8$	2300	Herrmann et al. (2005)
$CH_3CH_2COO^- + OH \rightarrow 0,15ACID2 + 0,29CH_3CHO + 0,56CH_3COCOHOH + 0,29H_2O_2 + 0,11HO_2$	$7,30 \cdot 10^8$	1800	Herrmann et al. (2005)
$HOCCOOH + OH \rightarrow 2CO_2 + HO_2 + H_2O$	$4,70 \cdot 10^7$		Sehested et al. (1971)
$HOCCOO^- + OH \rightarrow 2CO_2 + HO_2 + OH^-$	$7,70 \cdot 10^8$		Sehested et al. (1971)
$CH_3COCOHOH + OH \rightarrow 0,56ACID2 + 0,43CH_3CHO + 0,43CO_2 + 0,3H_2O_2 + 0,81HO_2$	$1,20 \cdot 10^8$	2800	Herrmann (2003)
$CH_3COCO^- + OH \rightarrow 0,56ACID2 + 0,43CH_3CHO + 0,43CO_2 + 0,3H_2O_2 + 0,81HO_2$	$7,00 \cdot 10^8$	2300	Herrmann (2003)
$OCHCOOH + OH \rightarrow HOCCOOH + HO_2 + H_2O$	$3,60 \cdot 10^8$	1000	Herrmann (2003)
$OCHCOO^- + OH \rightarrow 2CO_2 + 0,45H_2O_2 + 0,71HO_2$	$2,60 \cdot 10^9$	4300	Herrmann (2003)
$ACID2 + OH \rightarrow$	$1,60 \cdot 10^7$		Herrmann et al. (2005)

FIGURE 7.10 – Réactions d’oxydation par le radical OH en phase aqueuse. Extrait de (Berger, 2014)



---

## Annexe B : article complémentaire

---

Cette annexe correspond à la publication *LES study of the impact of moist thermals on the oxidative capacity of the atmosphere in southern West Africa* actuellement en discussion dans le journal ACP qui reprend les principaux résultats du chapitre portant sur l'étude de l'influence des thermiques sur la réactivité chimique de l'atmosphère.

# LES study of the impact of moist thermals on the oxidative capacity of the atmosphere in southern West Africa

Fabien Brosse<sup>1</sup>, Maud Leriche<sup>1</sup>, Céline Mari<sup>1</sup>, and Fleur Couvreur<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire d'Aérodologie, Université de Toulouse, CNRS, UPS, France

<sup>2</sup>CNRM-GAME, Météo-France & CNRS, Toulouse, France

*Correspondence to:* Fabien Brosse (fabien.brosse@aero.obs-mip.fr)

**Abstract.** The hydroxyl radical (OH) is a highly reactive specie and plays a key role in the oxidative capacity of the atmosphere. We explore the potential impact of a convective boundary layer to reconcile the calculation-measurements differences for OH reactivity (inverse of OH lifetime) through the segregation of OH and its reactants by thermals and the consequent modification of averaged reaction rates. The Meso-NH model is used in its Large-Eddy simulation version coupled on-line with a detailed chemistry mechanism to simulate two contrasted biogenic and urban chemical regimes. In both environments, the top of the boundary layer is the region with the highest calculated segregation intensities but of the opposite sign. In the biogenic environment, the inhomogeneous mixing of isoprene and OH leads to a maximum decrease of 30% of the mean reaction rate in this zone. In the anthropogenic case, the effective rate constant for OH reacting with aldehydes is 16% higher than the averaged value. The OH reactivity is always higher by 15 to 40% inside thermals compared to the surroundings depending on the chemical environment and time of the day. Because thermals occupy a small fraction of the simulated domain, the impact of turbulent motions on the domain-averaged OH total reactivity reaches a maximum 9% decrease for the biogenic case and a maximum of 5% increase for the anthropogenic case. Accounting for air masses segregation by turbulent motions in regional or global models could increase the OH reactivity in urban environments but would lower OH reactivity in biogenic environments. In neither cases, the segregation alone is sufficient to resolve the underestimation between observed and modeled OH reactivity.

15 *Copyright statement.* TEXT

## 1 Introduction

The hydroxyl radical (OH) is an efficient cleansing molecule present in the troposphere. It is mainly produced during the daytime through the reaction of water vapor with O(<sup>1</sup>D), formed by ozone photolysis, while nitrogen oxides and volatile organic compounds (VOC) are its major sinks. OH has a very high reactivity and reacts with numerous chemical species, controlling their chemical lifetimes (Ehhalt, 1999). In order to examine the oxidative capacity of the atmosphere, it is required to study the OH concentrations but also its reactivity. Several field campaigns have been conducted to study the total OH reactivity for urban or forested environments. The measured reactivities have been compared to the calculated reactivities,

obtained by the sum of OH reactants concentrations multiplied by their reaction rate constants. A missing part, corresponding to the difference in measured and calculated OH reactivity, is found under urban or biogenic conditions but also in clean remote regions. Measured OH reactivity in urban areas proved to be in agreement (less than 10%) with the calculated OH reactivity in New York (Ren, 2003), in Houston (Mao et al., 2010) or in a urban controlled environment (Hansen et al., 2015). However, 5 discrepancies in urban areas have been noticed between the measured and the calculated OH reactivity in Nashville (Kovacs et al., 2003) (35% less for the calculated reactivity), in Mexico (Shirley et al., 2006) (25%) or in Tokyo (Sadanaga, 2004) (25%). The differences between the measured and the calculated total OH reactivity are higher in forested areas. Di Carlo (2004) found an unexplained fraction of 50% in the measured OH reactivity during the PROPHET campaign in Michigan. These results are comparable to the missing part (50 to 58%) calculated from measurements made in a boreal forest in Finland 10 (Sinha et al., 2010; Nölscher et al., 2012). Similarly, Nölscher et al. (2016) calculated an accounted fraction of measured OH reactivity close to 49% in an Amazonian rainforest.

As addressed by Williams and Brune (2015), atmospheric models do not correctly simulate the observed total OH reactivity. Attempts to use numerical models to explain the missing fraction of OH reactivity proved to be insufficient. Indeed, Edwards et al. (2013) found an underestimation of 30% of the OH reactivity in a box model with detailed chemical mechanism for the 15 OP3 project. For the PRIDE-PRD campaign, Lou et al. (2010) found, with a box model as well, discrepancies of  $\pm 10\%$  between OH reactivity model results and measurements. Similarly, Mogensen et al. (2011) used a column model to elucidate the missing part of the OH reactivity but only explain 30 to 50% of the measured OH reactivity over a forest in Finland. Chatani et al. (2009) used a three-dimensions model with coarse resolution to fill the gap in OH reactivity but 40% of the measured OH sinks remain unexplained. Models struggling to represent the OH reactivity could be partly due to not yet discovered 20 OH reactions pathways, and thus not implemented in atmospheric models. The OH recycling by the isoprene oxidation chain in forest environments characterized by low  $\text{NO}_x$  (sum of  $\text{NO}$  and  $\text{NO}_2$ ) conditions (i.e.  $<1$  ppb) was proposed to explain the uncertainties in the simulated  $\text{HO}_x$  (sum of OH and  $\text{HO}_2$ ) budget (Lelieveld et al., 2008; Butler et al., 2008; Peeters et al., 2009; Pugh et al., 2010; Stone et al., 2011). However, Stone et al. (2011) studied several proposed OH recycling mechanism present in the literature and found that biases from OH and  $\text{HO}_2$  concentrations still exist whatever the mechanism. One possible 25 issue in the total OH reactivity retrieval not mentioned by previous studies could lie in neglecting the turbulent motions in the transport of chemical compounds in the boundary layer. Indeed, turbulence can spatially segregate or bring together chemical species, reducing or increasing the mean reaction rate and thus the chemical reactivity. However, this physical process has not been investigated in previous studies to our knowledge. The time response of current OH reactivity measurement techniques is not yet sufficient to directly resolve the smallest relevant turbulent spatial scales. The limitation in time resolutions range 30 from 30 seconds for LIF-based methods (Kovacs and Brune, 2001; Sadanaga, 2004) to one minute for the CRM method (Sinha et al., 2008). Pugh et al. (2011) and Dlugi et al. (2010) use direct isoprene or OH measurements with temporal resolution of a few seconds, fast enough to estimate the segregation of the compounds.

The atmospheric boundary layer has a turbulent structure characterized by strong and narrow updrafts surrounded by weak and large descending areas (Molemaker and Vilà-Guerau de Arellano, 1998; Schumann, 1989). Considering passive scalars, 35 Wyngaard and Brost (1984) found that the surface bottom-up transport is more important to the vertical diffusion than the en-

trainment zone top-down transport in a convective boundary layer. Updrafts in the boundary layer create a spatial discrimination of pollutants concentrations between thermals and their environment. This heterogeneity in chemical species redistribution influence the mean reaction rate obtained considering averaged reactants concentrations (Vilà-Guerau de Arellano and Cuijpers, 2000). By an idealized simulation, Molemaker and Vilà-Guerau de Arellano (1998) have shown that, for a second-order reaction implying a top-down and a bottom-up species, reaction rates are maximum in updrafts near the surface and in downdrafts at the top of the boundary-layer. Segregation between VOC and the OH radical was firstly adressed by the numerical study of Krol et al. (2000) who investigated the turbulence effects on the mean reaction rates of these species. Ouwersloot et al. (2011) studied the inefficiency of turbulent mixing over heterogeneous surfaces and found that the highest reaction rates for isoprene and OH are located in thermals at the top of the boundary layer. The chemical reactivity of boundary layer is then determined by the ability of turbulence to mix reactive species (Molemaker and Vilà-Guerau de Arellano, 1998). However, modelling or experimental studies investigating heterogeneities in the boundary layer focused on the OH radical concentrations and not on the OH reactivity due to instrumental limitations discussed above.

Vertical motions associated with clouds and sea-breeze impact the atmospheric chemistry and pollution levels near the surface since they dilute the chemical species and increase the upward transport of surface emissions (Chen et al., 2012). When updrafts lead to cloud formation, Vilà-Guerau de Arellano et al. (2005) found a decrease of 10 to 50% of tracer mixing ratios averaged over the boundary-layer with respect to a situation without clouds due to the deepening of the boundary-layer. Clouds have multiple impacts on the atmospheric boundary layer as they induce a turbulent mixing of chemical compounds, which modifies the reaction rates. Then, they modify the incoming solar radiation, which in turn disturbs the photolysis reactions and alter the emissions of biogenic compounds, such as isoprene. Finally, they alter atmospheric chemistry due to soluble gas washout and chemical reactions occurring in cloud droplets.

Cloud cover over West Africa is an important feature of the African monsoon but is poorly represented by global models (Knippertz et al., 2011; Hannak et al., 2017). This could lead to too low simulated clouds and too high incoming radiation at the surface that imply too high diurnal cycles of temperature and relative humidity over this region. The nocturnal low-level stratus have been studied during the monsoon period at Parakou (Benin) by Schrage et al. (2007) with radiosondes. The authors found that turbulent processes are responsible for cloudy nights whereas clear nights are associated with a nocturnal inversion promoting the decoupling of surface and lower atmosphere. Schrage and Fink (2012) investigated the nighttime cloud formation. They stated that the presence of a nighttime low-level jet induces a shear-driven vertical mixing of moisture accumulated near the surface. This leads to stratus formation whose cover is likely to persist until the early afternoon when it breaks up to form cumulus clouds (Schrage et al., 2007; Schrage and Fink, 2012). However, studying the impact of this specific cloudy environment on the turbulent transport of chemical species in tropical West Africa has not been reported.

High resolution simulations which explicitly resolve the turbulent and convective advection terms were conducted (Vilà-Guerau de Arellano and Cuijpers, 2000; Vilà-Guerau de Arellano et al., 2005; Ouwersloot et al., 2011; Kim et al., 2012, 2016) in order to assess the impacts of clouds and convective boundary layer on the mixing of chemical compounds. However, previous numerical studies on the impact of turbulent mixing of chemical compounds used mainly rather simple or little more detailed chemical schemes(e.g. Vilà-Guerau de Arellano and Cuijpers (2000), Vilà-Guerau de Arellano et al. (2005), Ouwersloot

et al. (2011)), resulting in possible limitations in the representation of the atmospheric chemistry. However, more recent studies (Kim et al. (2012) and Kim et al. (2016)) used a more detailed chemical scheme derived from Mozart v2.2, allowing the formation of OH radical initiated by peroxy radicals. This causes a limitation of spatial heterogeneities caused by the reactions consuming the OH radical.

5 The goal of this work is to evaluate the role of thermals on OH reactivity in the framework of a convective boundary layer with contrasted chemical environments in southern West Africa. It will particularly investigate turbulence as a possible explanation of the calculated-measured OH reactivities discrepancies mentioned in the literature. Two contrasted chemical regimes represented by a detailed chemical scheme are studied by means of Large-Eddy Simulations. The first simulation is influenced by biogenic emissions whereas the second one is characterized by anthropogenic emissions representative of  
10 Cotonou (Benin) in the center of the domain. The model experiments are presented in section 2. The section 3 present the dynamical and chemical results for the two cases and section 4 the discussion on these results.

## 2 Simulation description

### 2.1 Model configuration

LES simulations are performed with the mesoscale non-hydrostatic atmospheric model Meso-NH ([http://mesonh.aero.obs-](http://mesonh.aero.obs-mip.fr/mesonh/)  
15 [mip.fr/mesonh/](http://mesonh.aero.obs-mip.fr/mesonh/)) version 5.2.1, jointly developed by the Laboratoire d'Aérodynamique and the Centre National de le Recherche Météorologique (Lafore et al., 1998). Cloud microphysical processes are represented by the ICE3 scheme (Pinty and Jabouille, 1998) that includes six different types of hydrometeors. The turbulence is solved by a 3-dimensional scheme using a prognostic equation for the turbulent kinetic energy (Cuxart et al., 2000) with the turbulent mixing length given by the mesh size. Surface processes and interactions with the atmosphere are simulated by the SURFEX model (Masson et al., 2013) coupled with Meso-  
20 NH.

The resolution used is  $50m * 50m$  for a domain size of  $10 \text{ km} \times 10 \text{ km}$  ( $200 \times 200$  grid points); the boundary conditions are cyclic.  $10 \text{ km}$  is the targeted mesh size of an increasing number of current large-scale chemistry models. Along the vertical, 121 levels are stretched from  $\Delta z = 20 \text{ m}$  at the surface to  $250 \text{ m}$  on top of the domain at  $20 \text{ km}$ .

The simulation is run for three days in which two days consist of the spin-up for chemistry. Each day uses the same dynamical  
25 conditions and has the same initial and forcing thermodynamical fields. Results are shown only for the third day from 0600 to 1700 UTC (LT=UTC+1), when the convective boundary-layer is well developed. A passive scalar is emitted only during this part of the simulation with a constant emission rate and is used to determine the boundary layer height (see section 2.4.1). Thermals are identified by the conditional sampling method implemented in the model by Couvreux et al. (2010), which relies on a first-order decay passive tracer mixing ratio. Briefly, in order to be considered as thermals, air parcels at a given altitude  
30  $z$  must satisfy simultaneous conditions such as a positive vertical velocity anomaly and tracer anomalies  $sv'(z)$  greater than the standard deviation of tracer concentration  $\sigma_{sv}(z)$  and a minimum threshold  $\sigma_{min}(z) = (0.05/z) \int_0^z \sigma_{sv}(k) dk$ . This passive tracer is emitted starting from the beginning of the third day of simulation.

Initial and forcing dynamical fields come from Couvreux et al. (2014) who studied by means of a single column model the representation of the diurnal cycles of meteorological parameters in four observation sites in West Africa (Agadez and Niamey in Niger, Parakou and Cotonou in Benin). Here we focus on the "cloudy" regime of Couvreux et al. (2014), representative of the climate encountered close to the Guinean Gulf. The vegetation present in our simulation is dominated by tropical crops and open shrublands (35% of the domain for each type), sea (15%), inland water (5%), wetlands (5%) and tropical grasslands (5%) and a high moisture content is prescribed with a soil water index of 0.7 and 0.74 for the surface and the ground, respectively. Initial conditions and composite large-scale advections are extracted from ECMWF re-analysis (Agustí-Panareda et al., 2010) prepared for the AMMA campaign (Redelsperger et al., 2006). The present simulation is initialized at 0600 UTC with stable initial conditions, extracted from ECMWF AMMA reanalysis (black curve in Fig. 1b). The large-scale conditions from the ECMWF re-analysis also includes sea-breeze circulations from the surface to 500 m, linked to moist and cool advection throughout the simulation, topped by advection of dry and warm air from 1000 to 3000 m.

## 2.2 Chemical model setup

The applied chemical scheme ReLACS 3.0 (Reduced Lumped Atmospheric Chemical Scheme version 3.0) (Tulet et al., 2006), is a reduced version of the Caltech Atmospheric Chemistry Mechanism (CACM) (Griffin, 2002). This mechanism describes the reactions system of gaseous ozone precursors as well as of Secondary Organic Aerosol (SOA) with 365 reactions involving 87 species.

For both simulations, the initial vertical profiles of main primary chemical species are taken from airborne measurements made during the B235 flight of the AMMA campaign performed by the BAE-146. (Table 1). This particular flight gives access to measurements performed in the boundary layer over a tropical forest in the north of Benin (10.13°N, 2.69°E) during the early afternoon (Stone et al., 2010).

Biogenic emissions (Table 2) are taken from the MEGAN-MACC (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature - Monitoring Atmospheric Composition and Climate) inventory (Sindelarova et al., 2014) except for NO, not available in this inventory. Biogenic NO<sub>x</sub> emissions from GEIAv1 (Global Emission Initiative) inventory (Yienger and Levy, 1995) were proved to be too low for the studied region in comparison to estimations based on airborne measurements during the AMMA campaign (Stewart et al., 2008; Delon et al., 2010). As a consequence, a maximum value of 10 ng.N.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> is prescribed for nitrogen oxide emissions by soils in the simulation.

The emissions are constant in space and time except for NO, isoprene and monoterpenes, for which a gaussian diurnal cycle is used. For biogenic NO, the maximum emission is at 1300 UTC and the standard deviation of the gaussian curve is equal to 3 hours, these parameters are set in order to approximate the ground temperature as Mamtimin et al. (2016) and Yienger and Levy (1995) noted that NO emissions from soils are closely linked to soil temperature. For isoprene and sum of monoterpenes (represented as ISOP, BIOL and BIOH in the chemical scheme), the maximum is at 1200 UTC and the standard deviation is equal to 2.5 hours, chosen to fit the diurnal evolution of the solar radiation reaching the surface. This is in agreement with Guenther et al. (1991) who showed that isoprene emissions are thought to be null when the Photosynthetically Active Radiation (PAR) is equal to zero and maximum when the PAR exceeds the value of 1000 μmol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>. For isoprene

and monoterpenes, the maximum emission values were defined to ensure that an equal amount of chemical species is emitted during one day compared to the constant value provided by MEGAN-MACC.

The anthropogenic emissions are provided by a squared patch in the center of the domain. Its area is chosen to be equal to half the domain area. However, the cyclic boundary conditions applied for these simulations tend to homogenize the chemical mixing ratios. This affects especially long-lived species in the boundary layer and leads to the deletion of the biogenic emissions signature. Values of anthropogenic emissions are representative of Cotonou (Table 2) (Junker and Lioussé, 2008).

In the following, the study focuses on isoprene for the biogenic case because it is the major biogenic VOC emitted to the atmosphere and influences the ozone and secondary organic aerosol formation (Guenther et al., 2006). For the anthropogenic case, a focus is made on the lumped C>2 aldehydes (ALD2 in the chemical scheme) because they have both primary and secondary sources and their role is very important in the troposphere as they contribute to the production of radicals and are precursors of ozone (Williams et al., 1996).

### 2.3 Metrics

In order to study the competition between chemical reactivity and turbulent mixing, as well as the inhomogeneity in chemical species mixing, Schumann (1989) introduced two dimensionless numbers, the Damkhöler number and the segregation coefficient. The first one corresponds to the ratio between the turbulence characteristic timescale  $\tau_{turb}$  and the chemical reactivity timescale  $\tau_{chem}$ . For a given compound A, the Damkhöler number  $D_a$  is :

$$D_a(A) = \frac{\tau_{turb}}{\tau_{chem}(A)} \text{ with } \tau_{turb} = \frac{w^*}{h} \text{ and } \tau_{chem}(A) = \frac{r_A}{\sum sinks(A)} \quad (1)$$

Where  $w^*$  and  $h$  refer to the convective velocity and the boundary-layer height,  $r_A$  is the mixing ratio of A and  $\sum sinks(A)$  corresponds to the total chemical loss rate of A. The convective velocity is computed according to the relation  $w^* = \left(\frac{g}{\theta} \cdot \overline{(w'\theta'_{v,s})} \cdot h\right)^{1/3}$  where  $\overline{w'\theta'_{v,s}}$  stands for the buoyancy flux at the surface. Schumann (1989) distinguished different chemical regimes for the reaction between nitrogen oxide and ozone and found that turbulence influence on this reaction rate is the highest for  $D_a > 0.1$ . Later studies (Molemaker and Vilà-Guerau de Arellano, 1998; Vilà-Guerau de Arellano and Cuijpers, 2000; Vilà-Guerau de Arellano et al., 2005) have shown that turbulence impacts on atmospheric chemistry are expected to be maximum when  $D_a \geq 1$ . As a consequence, this value will be used in the following to discriminate slow and fast chemical reactions in the boundary layer. If  $D_a < 1$ , the turbulent mixing is more efficient than the chemistry. If  $D_a \simeq 1$ , one can expect strong competition between dynamics and chemical reactivity. Finally, if  $D_a > 1$ , the chemical reactions occur faster than turbulent mixing. This turbulent mixing causes fluctuations of chemical species mixing ratios in the LES domain, which can be quantified by the intensity of segregation. For a second order reaction implying two species A and B with a reaction constant  $k$ :  $A + B \rightarrow C$ , the intensity of segregation  $I_S(A, B)$  is defined as :

$$I_S(A, B) = \frac{\overline{a'b'}}{\overline{a} \cdot \overline{b}} \quad (2)$$

The lower case letters represent species mixing ratios at a grid point. The overbar denotes a spatial average, and the prime a deviation from this average. If  $I_S(A, B) = -1$ , then the two species are completely segregated and no reaction will take place between them. If  $I_S(A, B) = 0$ , compounds are perfectly mixed. A positive segregation coefficient means that covariance between species is similar and thus the mean chemical reaction rate would be higher in comparison to a perfect mixing. The segregation is calculated with mixing ratio anomalies related to spatial averages in numerical models. Ouwersloot et al. (2011) stated that these averages should correspond to the complete mixing volume in order to allow comparisons between models and measurements. In the following, the large-scale spatial average is calculated over the 10 km x 10 km model domain. One can define an effective average reaction rate  $R_e$  that includes the turbulent mixing impact on the chemical reactivity as :

$$R_e = k_e \cdot \bar{a} \cdot \bar{b} \text{ with } k_e = k \cdot (1 + I_S(A, B)) \quad (3)$$

Here,  $k_e$  is the effective mean reaction constant and bars over species denote averages over the domain.

In the current LES experiments, chemical reaction rates are calculated with a focus on OH. The OH radical reactivity  $R_{OH}$  corresponds to the inverse of OH lifetime  $\tau_{OH}$  and is defined as :

$$R_{OH} = \frac{1}{\tau_{OH}} = \sum_i^n k_{(\chi_i+OH)} \cdot \chi_i \quad (4)$$

In Equation 4,  $k_{(\chi_i+OH)}$  represents the reaction constant between OH and the  $i$ -th reactant, and  $\chi_i$  corresponds to its concentration. In a similar way to the effective reaction constant  $R_e$ , an effective reactivity for the OH radical  $R_{OH}^e$  is defined by including the effect of turbulent mixing in Equation 4 as :

$$R_{OH}^e = \sum_i^n k_{(\chi_i+OH)}^e \cdot \chi_i \quad (5)$$

$$= \sum_i^n k_{(\chi_i+OH)} \cdot (1 + I_S(OH, \chi_i)) \cdot \chi_i \quad (6)$$

$$R_{OH}^e = R_{OH} + \sum_i^n k_{(\chi_i+OH)} \cdot I_S(OH, \chi_i) \cdot \chi_i \quad (7)$$

$R_{OH}$  denotes the OH total reactivity calculated with averaged values. In order to obtain the relative deviation of the total OH reactivity from the reactivity computed with averaged mixing ratios, a factorization is performed on Equation 7, which results in :

$$R_{OH}^e = R_{OH} \cdot \left(1 + \frac{\sum_i^n k_{(\chi_i+OH)} \cdot I_S(OH, \chi_i) \cdot \chi_i}{R_{OH}}\right) \quad (8)$$

$$R_{OH}^e = R_{OH} \cdot (1 + E_{R_{OH}}) \quad (9)$$

From Equation 9 the mean relative error,  $E_{R_{OH}}$ , made on the total OH reactivity only considering averaged values is :

$$E_{R_{OH}} = \frac{\sum_i^n k_{(\chi_i+OH)} \cdot I_S(OH, \chi_i) \cdot \chi_i}{R_{OH}} \quad (10)$$

The segregation intensity used to compute the mean error corresponds to deviation from boundary layer averaged values. This error on the OH reactivity is not considered in previous numerical studies looking at the identification of the missing part of OH reactivity. Indeed, using a box model or a single column model like Mogensen et al. (2011); Whalley et al. (2011, 2016) lead to neglecting the turbulent motions that could affect the redistribution of chemical species within the atmospheric boundary layer. This may imply an underestimation or an overestimation of the OH reactivity depending on the sign of  $E_{R_{OH}}$ . If  $E_{R_{OH}}$  is positive (respectively negative), then the effective OH reactivity  $R_{OH}^e$  is higher (respectively lower) than the OH reactivity  $R_{OH}$  found by neglecting the turbulent motions. Due to the crucial aspect of the OH radical in the atmosphere, this could subsequently modify the lifetimes of gaseous OH reactants such as ozone and carbon monoxide.

## 2.4 Simulation assessment

### 2.4.1 Dynamics

The diurnal evolution of the boundary-layer height (BLH) is analyzed in Fig. 1a. It is diagnosed from two different methods. The first one corresponds to a determination according to the bulk Richardson number method as presented in Zhang et al. (2014). The boundary layer height is defined as a threshold value for the bulk Richardson number  $Ri_b$ , which is computed at a given height with the virtual potential temperature  $\theta_v$  and horizontal wind speeds  $u_z$  and  $v_z$  at this altitude and at the surface :

$$Ri_b = \frac{(g/\theta_{v0})(\theta_{vz} - \theta_{v0})z}{u_z^2 + v_z^2} \quad (11)$$

A clear diurnal cycle is observed, the maximum height being at 1400 UTC and the minimum during nighttime (Fig. 1a, red line). Daytime BLH is consistent with observations from Cotonou in West Africa studied by Gounou et al. (2012) who noticed daily variabilities ranging from 400 to 600 m (Fig. 1a, black dots). In Gounou et al. (2012), the boundary-layer height is derived from radiosoundings by comparing the virtual potential temperature at one level and the averaged value below. The LES Meso-NH model fails to reproduce the observed shallow nocturnal BL of about 100 m deep during the AMMA campaign. Couvreux et al. (2014) explained the very low nighttime BL by the strong stratification in the model. This first diagnostic does not include the cloud layer on the boundary layer.

The second method determines the boundary layer height according to Vilà-Guerau de Arellano et al. (2005) by identifying the height at which a passive bottom-up scalar emitted the third day is equal to 0.5% of its surface value. Kim et al. (2012) mentioned that this definition could be valuable when studying the boundary layer deepening due to clouds. This diagnostic

captures the growth of the boundary layer height due to the development of cumulus clouds (Fig. 1a, blue line) and is used to mark the BL height in the following. The tracer used for this diagnostic is emitted only during the period of interest, from 0600 to 1800 UTC.

The range of simulated virtual potential temperature (Fig. 1b) overestimates the AMMA observations in Cotonou of Gounou et al. (2012) in the lowest 500m as shown by Couvreux et al. (2014). At 0600 UTC, the model has a cold bias of -2K turning throughout the simulation to a too high simulated potential temperature by +2K at the end of the simulation. Both the dry and cloudy layers are identified by two inflections on the vertical profiles of virtual potential temperature (Fig. 1b). The first inflection increases from 400 m at 0600 UTC to 600 m at 1700 UTC corresponds to a thin inversion zone between the well-mixed dry layer and the cloudy layer above it. The second inflection defines the top of the boundary layer ranging from 500 m at 0600 UTC to 1600 m at 1700 UTC.

The southern part of West Africa is a region characterized by a high diurnal variability in cloud occurrence. Low-level stratus clouds form during the night and persist in the morning, these stratus then breaking up during the afternoon into cumulus (Schrage et al., 2007). This feature is simulated in this work as low level stratus clouds occupy a large fraction of the simulated domain in the morning (Fig. 2a and 2c). In the afternoon, the cloud deck breaks up and less uniform but higher cumulus clouds are simulated (Fig. 2c and d).

Throughout the growth of the boundary layer, dry thermals develop capped by the temperature inversion zone. Some thermals penetrate this inversion (Fig. 2) and cloud formation occur at the upper part of the updrafts. The vertical profiles of the fraction area (Fig. 3) occupied by thermals exhibit a local maximum at the height corresponding to the separation between the two layers. This altitude is variable through the simulation but tends to stabilize between 500 and 600m in the early afternoon and is associated to a favored detrainment zone. The peaks observed at the surface and at the top of the cloudy layer correspond to two others local maxima. Due to the deepening of the boundary-layer, the top of the cloudy layer is increasing throughout the simulation (Fig. 2,3). Simulated convective velocity  $w^*$  ranges from  $1\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  in the morning to  $1\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  at midday, and the turbulence characteristic timescale  $\tau_{turb}$  from  $6\text{ h}$  in the morning to  $20\text{ min}$  at midday.

#### 2.4.2 Atmospheric chemistry

Typical diurnal cycles are obtained for isoprene in the biogenic case and for OH in the biogenic and anthropogenic cases, where both compounds exhibit maximum mixing ratios around midday (Fig. 4). For the biogenic case, the simulated isoprene mixing ratios averaged from the surface to 600 m reach a maximum close to 1 ppbv (Fig. 4a) at noon, when isoprene emissions are the highest. It is on the same range as AMMA measurement studied by Saxton et al. (2007) who found a maximum of 1.5 ppbv on the composite diurnal cycle of isoprene at midday. In our study, the ozone mixing ratios do not exhibit strong variability throughout the day. The simulated values around 18 ppbv are lower than observations collected over forested areas (Table 3) ranging from 22 to 30 ppbv.  $\text{NO}_x$  mixing ratios are close to 0.2 ppbv on average around midday (Fig. 4b) and are in agreement with AMMA measurements where a mean value of 0.1 ppbv of  $\text{NO}_x$  has been observed. Simulated OH mixing ratios vary between 0 and 0.18 pptv (Fig. 4a), within the observational range of 0.05 to 0.15 pptv during the AMMA campaign (Table 3). The biogenic environment is characteristic of a  $\text{NO}_x$  limited regime.

The chemical regime induced by the anthropogenic emissions is contrasted with the previous biogenic case (Fig. 4c,d), including  $\text{NO}_x$  emissions nearly forty times higher at 1300 UTC. Averaged  $\text{NO}_x$  mixing ratio is 1.5 ppbv at midday (Fig. 4d), which is similar to the averaged value of 1 ppbv measured during a flight over Cotonou during the AMMA campaign (Table 3). The increase in NO and  $\text{NO}_2$  leads to important oxidant formations. OH mixing ratios vary between 0 and 0.40 pptv in the simulation, in agreement with AMMA measurements ranging from 0 to 0.50 pptv over Lagos (Table 3). Ozone is produced throughout the simulation but does not exhibit strong spatial variabilities. Its mixing ratios vary from 17 ppbv in the morning to 82 ppbv in late afternoon. This is higher than observations collected over several cities in West Africa varying between 26 and 40 ppbv (Table 3). ALD2 is continuously increasing during this case through chemical production and emissions (Table 2). Its mixing ratios range from less than 1 ppbv in the morning to 11 ppbv at the end of the simulation. Unfortunately, no aldehydes observations, except formaldehyde, were available from the AMMA experiment despite the use of a PTR-MS due to interferences during the measurements for  $m/z=45$  identified as acetaldehyde (Murphy et al., 2010).

A minimum of  $\text{NO}_x$  is found around 1200 UTC for both cases and is explained by two factors. The first one is dynamical and is linked to the boundary layer. At the middle of the simulation, the boundary layer growth is maximum and induces a dilution into a larger mixing volume. The second factor is chemical because at that time, NO is efficiently converted into  $\text{NO}_2$ . However,  $\text{NO}_2$  chemical transformations in reservoir such as  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_4$  or PANs are net sinks for  $\text{NO}_2$ . The chemical balance between reservoir species and  $\text{NO}_2$  represent 2.12% of the net destruction of  $\text{NO}_2$  averaged over the domain at 20 m and 1200 UTC for the biogenic case, and 34.2% for the anthropogenic case. For both cases, the main reservoirs of  $\text{NO}_2$  are PAN1 and PAN2. As a consequence, less  $\text{NO}_2$  is available to convert into NO, which explains the midday low NO mixing ratios (Fig. 4b and d).

### 3 Vertical transport and chemical reactions in the convective boundary layer

#### 3.1 Impact of turbulent mixing on the OH reactions

##### 3.1.1 Vertical transport and Damkhöler numbers

Isoprene is highly reactive, especially towards OH, and is rapidly consumed in the boundary layer linked to its chemical lifetime  $\tau_{ch}$  approximately equal to 30 min in the biogenic case. The Damkhöler number of isoprene is close to 1 (Table 4), indicating that the isoprene chemical lifetime is comparable with the timescale of turbulent mixing. This implies that chemical reactions and turbulent mixing are competing processes for this compound. Isoprene is both transported and consumed inside the thermals and exhibit vertical and horizontal gradients (Fig. 5a). Average profiles of isoprene are decreasing with altitude (Fig. 5a). The lower mixing ratios on the dashed line, denoting updrafts-free region, are close to the domain averaged values due to the domain coverage by thermals (Fig. 3). Updrafts regions contain isoprene higher mixing ratios and anomalies are consequent over the whole boundary layer, although they are decreasing with altitude.

For the biogenic case, OH has a very short chemical lifetime of the order of 0.2 s. The OH radical reaches rapidly a steady state and is nearly undisturbed by the turbulent mixing as shown by its large Damkhöler number (Table 4). As a consequence,

OH mixing ratios (Fig. 5b) has nearly homogeneous values below 600 m with no distinction between thermals and their environment. Average profiles of OH (Fig. 5b) shows no strong variability below 600 m in the boundary layer. Above this height, thermals are less concentrated in OH on average but differences are relatively low. Since OH is almost constant over the boundary layer, the highest reaction rate for the oxidation of isoprene by OH ( $k_{OH+ISOP}[ISOP][OH]$ ) is located where isoprene mixing ratios are the highest. This implies that both the surface and air lifted by thermals are preferential reaction zones in the boundary layer.

For the anthropogenic simulation, ALD2 reaction rate with OH is lower than isoprene. Its calculated Damköhler number ( $\approx 0.17$ ) indicates that turbulent mixing dominates over chemical reactions (Table 4). Consequently, ALD2 is efficiently transported by updrafts (Fig. 5c). The contrast between concentrated air parcels lifted up by thermals and relatively diluted air outside is illustrated by the large differences in the ALD2 average profile in thermals and in the environment (Fig. 5c). Similarly to isoprene in the biogenic case, two local maxima are present 600 and 1100m, representing the two-layer structure presented above.

OH mixing ratios are nearly twice higher in the anthropogenic environment than the biogenic case. That induces a more reactive atmosphere and a shorter chemical lifetime for species whose OH is the main sink in the boundary layer. OH has a very short chemical lifetime of 0.07s in this simulation, which represents a large Damköhler number close to 12 000. OH mixing ratios are maximum in thermals (Fig. 5d) due to the transport of OH precursors, such as  $NO_x$ , and fast steady state. Conversely, lower mixing ratios on OH average profiles (Fig. 5d) corresponds to regions without updrafts, leading to strong OH anomalies inside updrafts.

### 3.1.2 Vertical profile of segregation intensity

Negative values of segregation coefficient up to -30% are calculated at the top of the cloudy boundary layer from 1000 to 1700 UTC which means that OH and isoprene are partly segregated in this frontier zone. In other words, a well mixed atmosphere hypothesis would conduct to a 30% overestimation of the reaction rate at the frontier between the boundary layer and the free troposphere. The negative segregation (Eq. 2) means covariances of isoprene and OH are of opposite signs, as shown in figure 5a. This is due to lower OH mixing ratios in thermals than the environment (Fig. 5b). These results are consistent with the previous studies of Li et al. (2016); Kim et al. (2016); Ouwersloot et al. (2011) (see Discussion).

In the biogenic case, isoprene anomalies in thermals are important from the surface (+0.48 ppbv on average at midday) to the top of the boundary layer (+0.1 ppbv on average at midday) and are thought to be always positive as it is uniformly emitted at the ground (Fig. 5a). On the opposite, OH mixing ratios are almost constant in the boundary layer at 1200 UTC (Fig. 5b), so the magnitude of its anomalies are expected to be low (-0.03 pptv on average at midday at the top of the boundary layer). Besides, its very short chemical lifetime induces that OH is quickly in equilibrium with its surroundings, which implies that its fluctuations are mostly due to thermals transporting air originating from a different chemical environment. Thus, isoprene anomalies are thought to be the major driver in segregation magnitude over the boundary layer whereas changes in OH anomalies are related to changes in the segregation sign.

Positive values around +5% are calculated at 700 meters starting from 1400 to 1800 UTC (Fig. 6a). The segregation intensity become positive due to positive anomalies of both compounds. Due to the decreasing isoprene emissions in the afternoon, OH destruction slows down, especially inside thermals. They are still active to transport enough NO to react with HO<sub>2</sub> to produce OH, which induces higher OH mixing ratios inside updrafts than in surroundings (+0.02 pptv on average at 1600 UTC).

5 Before 0900 UTC near the surface, the segregation coefficient in the anthropogenic simulation between OH and ALD2 is negative up to -8% in the lower 200m (Fig. 6b), due to the anthropogenic emission patch. As the chemical equilibrium is not reached yet, the destruction of OH radical by its reaction with recently emitted compounds is higher than its production (not shown). This means that OH is less concentrated inside updrafts at that time so its anomalies are negative near the surface. Simultaneously, positive segregations develop at the top of the boundary layer from 0700 UTC to 1230 UTC with a maximum  
10 of 16% at 1000 UTC and from 1530 to 1730 UTC. The positive segregation is related to the concomitant transport of ALD2 and precursors of OH by thermals. Moreover, the high values of segregation correspond to the presence of clouds between 0.6 and 0.9 km (Fig. 2c), simultaneously to high cloud fraction over the domain (>0.6) (Fig. 6b). This specific point is discussed in the discussion section. As ALD2 is emitted at the surface, its anomalies are high and positive inside updrafts. As an example, at midday, anomalies are +0.5 ppbv on average at the surface and nearly +4 ppbv at the top of the boundary layer. However, in  
15 this case, OH anomalies are more difficult to predict due to the spatial heterogeneities of chemical emissions. Local changes of OH production and destruction explain the changes in sign of segregation throughout the simulation. Except for positive segregation simulated between 500 and 1400 m from 1130 to 1600 UTC with values ranging from 2 to 4%, ALD2 and OH can be considered well mixed in the central part of the boundary layer. The ALD2 oxidation reaction by OH is accelerated up to 16% at the top of the cloudy layer from the morning to the early afternoon compared to a perfect mixing assumption.

20 Regarding the two simulations, the segregation has both spatial and temporal variations. The maximum values of segregation coefficient are calculated near the top of boundary layer. Below and during daytime, considered species are well mixed for both cases. It means that in the biogenic environment (respectively anthropogenic), the highest decrease (respectively increase) induced by thermals of isoprene (respectively ALD2) + OH reaction is located near the boundary layer top.

### 3.2 OH budget and reactivity in a convective boundary layer

25 The precedent part emphasizes the non uniform mixing between isoprene and OH for the biogenic case and between OH and ALD2 for the urban case, and the modification of the reactions rates between these species. However, this feature has to be accounted for every OH reactant in order to have the full picture of the total OH reactivity and understand how the Meso-NH model compute the OH budget in different chemical regimes.

#### 3.2.1 OH budget in thermals versus surroundings

30 In order to identify and quantify the major OH sources and sinks in the boundary layer, the instantaneous chemical budget of OH at 20 meters above ground level is investigated at 1200 UTC for both environments (Fig. 7). This height is the first model level and computing the chemical budget at this height contains some uncertainties due to subgrid-scale mixing and

chemistry (Vinuesa and Vilà-Guerau de Arellano, 2005). However, it allows a comparison between the model results and the measurements in the literature.

The budget distinguishes between updrafts and updrafts-free columns. Percentages are related to the fraction of the overall production and destruction in or outside thermals. In the biogenic case (Fig. 7a), the OH budget is dominated by its destruction by isoprene oxidation (41.7% of the total loss in updrafts and 29.3% of the total loss in the rest of the domain) and its production by peroxy radicals reaction with HO<sub>2</sub> (37.2% of its total source in updrafts and 42.4% of the total source in non updrafts) and NO reaction with HO<sub>2</sub> (32.4% of the total source in updrafts and 17.8% of its total source in the rest of the domain). In that case, the peroxy radicals are mainly formed by the oxidation of isoprene and its degradation products. The absolute value of OH reactivity is higher in thermals than in the rest of the domain.

The OH budget for the anthropogenic case (Fig. 7b) shows that the chemical reactivity is higher inside thermals at the surface compared to the rest of the domain. The budget is largely dominated by the production of OH by NO+HO<sub>2</sub> (79.2% of its total source in updrafts and 71.2% of the total source in non updrafts) and by O<sup>1</sup>D+H<sub>2</sub>O (14.4% of the total source in updrafts and 18.5% of its total source in the rest of the domain). Over the whole domain, ALD2+OH (21.6% of the total loss in updrafts and 26.0% of the total loss in the rest of the domain) is the most important sink at the surface or at 500 m, followed closely by the oxidation of carbon monoxide (17% of the destruction of OH in thermals and 18.8% in non updrafts).

The chemical budget at 1200 m (Fig. 8), namely at top of the boundary layer, allows the investigation of chemical reactions inside the ascending air parcel lifted by thermals and its comparison with its surroundings. For the biogenic case, the major OH reactants in thermals have a chemical lifetime greater than the turbulence timescale. At this altitude, only species whose Damköhler numbers are lower than 1 are present in sufficient amount to react with the OH radical. As an example, carbon monoxide (26.2% of total OH destruction in thermals and 36.6% in the surroundings) is the major sink, but also methane (11.8% of total OH loss in updrafts and 18.4% in the environment). Chemical compounds with a secondary source like formaldehyde or C>2 aldehydes (ALD2) are others important sinks at 1200m. Isoprene, the major OH reactant close to the surface, is present only in thermals at this altitude due to its reaction with OH in the ascending air parcel and consumes 11.8% of OH in thermals. OH Production by NO+HO<sub>2</sub> reaction is null inside updrafts and low in non-updraft area (3.2% of the total OH production) because of NO destruction in updrafts. Reaction between hydroxyl radicals RO<sub>2</sub>, secondary products, with HO<sub>2</sub> is a major OH source in thermals (49.7% of total production) but also in the surroundings (36.1% of OH production in updraft-free region). Production of OH by O<sup>1</sup>D + H<sub>2</sub>O or H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photolysis are similar in magnitude in thermals or in the non-thermals areas. Production and destruction terms are higher in thermals compared to those terms in non-updrafts due to higher concentrations of OH reactants inside thermals, but lower than at 20m.

Regarding the anthropogenic case, species whose lifetimes are higher than the turbulence timescale are major OH reactants at 1200m. Carbon monoxide contributes 22% of the OH destruction in thermals and 34.3% in the rest of the domain. Similarly to the biogenic case, chemical compounds with a secondary source are important OH sinks like formaldehyde (11.1% in thermals and 11.0% in updraft-free regions) or ALD2 (26.4% of total OH destruction in updrafts and 11.8% in the surroundings), corresponding to the major OH destruction term at the top of the boundary layer. The OH production terms in the anthropogenic case are similar in thermals compared to the surface with a high contribution of NO + HO<sub>2</sub> reaction (66.9% of total OH

production), followed by  $O^1D + H_2O$  reaction (15.3%) and  $RO_2 + HO_2$  (10.6%). In the rest of the domain,  $NO + HO_2$  contribution drops to 16.9% while  $O^1D + H_2O$  (32.8%) and  $RO_2 + HO_2$  (31.1%) are major production terms.

The differences between the OH reactivity at the surface and the top of the boundary layer are mainly driven by the changes in chemical mixing ratios of precursors caused by chemical reactions and consequently by their Damköhler number, but also  
5 by the secondary products formed inside the thermals.

### 3.2.2 OH reactivity in the convective boundary layer

The OH reactivity for the biogenic case (Eq. 4) at 20 m is maximum around midday and is equal to  $6.0 s^{-1}$ ,  $4.25 s^{-1}$  and  $4.55 s^{-1}$  respectively in updrafts, non-updrafts and averaged over the domain (Fig. 9a). This feature is linked to the photochemical maximum activity at noon, and the diurnal cycle of emissions amplifies this phenomenon. At that time and near the surface,  
10 many chemical compounds are available to react with OH, which leads to a high value of reactivity. The values in updrafts are higher than outside due to higher reactants mixing ratios inside thermals (Fig. 5a). The arithmetic difference between updrafts and non-updrafts is at a maximum at 1200 UTC and is about  $1.75 s^{-1}$ . As the thermals occupy less than 15% of the domain (Fig. 3), the evolution of the domain-averaged OH reactivity is very similar to these related to updrafts-free region.

The diurnal cycle of OH total reactivity with a maximum around midday in a biogenic environment is well documented in  
15 literature from observations of OH reactivity for a Mediterranean forest (Zannoni et al., 2016), for temperate forests (Sinha et al., 2008; Ramasamy et al., 2016) but also for tropical forests (Nölscher et al., 2016; Williams et al., 2016). The values of OH reactivity in or outside thermals in the present study are the lower bound of measurements over forests and gathered in Yang et al. (2016), between 1 and  $76 s^{-1}$ .

The mean relative error made on OH reactivity is calculated following Equation 10 (Fig. 10). This diagnostic includes the  
20 segregation, computed relatively to boundary layer averaged values, between OH and every one of its reactants in the chemical scheme. It is negative throughout the simulation, increases during the morning and is maximum in the early afternoon with a peak at -9% at 1430 UTC. In other words, neglecting the segregation of reactive species turbulent mixing in the boundary layer would overestimate the OH reactivity by 9% at the maximum in an environment dominated by biogenic emissions.

For the anthropogenic case, the total OH reactivity (Eq. 4) in thermals or in the rest of the domain does not display a clear  
25 diurnal cycle (Fig. 9b). From the 0800 UTC value of  $11.6 s^{-1}$ , the domain-averaged OH reactivity fluctuates but tends to increase to  $14.2 s^{-1}$  at 1600 UTC. The evolution of the OH reactivity in thermals is similar and ranges from  $14.8 s^{-1}$  at 0800 UTC to  $17.7 s^{-1}$  at 1600 UTC. For the same period, the values in updrafts-free domain vary between 11 and  $13.5 s^{-1}$ . As a consequence of the increased OH reactant mixing ratios in the boundary layer (Fig. 4c and d), OH reactivity is higher in this case compared to the biogenic simulation.

30 The mean relative error of the OH reactivity (Eq. 10) is generally positive throughout the simulation (Fig. 10). It ranges between 0 to 4% from 0900 to 1600 UTC with a maximum value of 4.5% at 1330 UTC. In that case, the turbulent mixing induces a moderate increase up to 4.5% of the total OH reactivity for two reasons. The segregation effect is limited to the last 200 m of the boundary layer. Thus averaging on the whole boundary layer suppress the extreme values. Moreover, chemicals

have either negative or positive segregation towards OH that may compensate or increase the positive values simulated for ALD2 and OH (Fig. 6b).

In both cases, the apparition and development of clouds (Fig. 6, upper panel) is concomitant with linear increases of the error made on the OH reactivity while neglecting the impact of turbulence (Fig. 10). The diurnal cycle of  $E_{R_{OH}}$  in each case is correlated to the development of the convective boundary layer. Firstly, a rapid evolution during the first hours of simulations, characterized by the apparition of thermals and an increase in chemical emissions for the biogenic environment. Then,  $E_{R_{OH}}$  is relatively stable from the end of the morning to the middle of the afternoon, with a maximum value computed around 1400 UTC corresponding to the maximum turbulent activity in the convective boundary layer.

#### 4 Discussion

The redistribution of chemical species in the boundary layer induces a different mean reaction rate between compounds when compared to a situation where chemical species would be perfectly mixed (Krol et al. (2000), Ouwersloot et al. (2011), Kim et al. (2012), Kim et al. (2016), Li et al. (2016) and Li et al. (2017) among others). This assumption used in regional or large scale atmospheric models leads to errors on the mean reaction rates between species as the turbulent mixing occurs at scales smaller than the grid length (Vinueza and Vilà-Guerau de Arellano, 2005). This implies an inaccurate calculation of the OH total reactivity and thus induces a modification of the OH reactants lifetimes.

Indeed, using a box model or a single column model like Mogensen et al. (2011); Whalley et al. (2011, 2016) could lead to neglecting the turbulent motions that affect the redistribution of chemical species within the atmospheric boundary layer. This may imply an underestimation or an overestimation of the OH reactivity depending on the sign of  $E_{R_{OH}}$ . If  $E_{R_{OH}}$  is positive (respectively negative), then the effective OH reactivity  $R_{OH}^e$  is higher (respectively lower) than the OH reactivity  $R_{OH}$  found by neglecting the turbulent motions. Due to the crucial aspect of the OH radical in the atmosphere, this could subsequently modify the lifetimes of gaseous OH reactants such as ozone and carbon monoxide.

In a biogenic environment characterized by low  $NO_x$  conditions, Kim et al. (2016) found negative segregation between isoprene and OH varying between -3% near the surface to -10% in the cloud layer due to increasing OH mixing ratios in thermals with altitude. That implied positive isoprene anomalies and negative for OH in the frontier region between the boundary layer and the free troposphere, these features are reproduced in our biogenic simulation even though our values of segregation are higher in the cloud layer (Fig. 6).

Using a simple chemistry scheme of 19 reactions representing the basic reactions of  $O_3$ - $NO_x$ -VOC- $HO_x$  system, Ouwersloot et al. (2011) found an almost constant value of -7% for the segregation between OH and isoprene over the Amazonian forest in the boundary layer. It was the results of positive isoprene anomalies due to transport by thermals and negative OH anomalies due to consumption therein. Negative segregation ranging from -2% to -5% inside the convective boundary layer have been simulated by Li et al. (2016) and Kim et al. (2016). In the biogenic case of our work, negative segregation of few percent in the middle of the boundary layer is reproduced. Similarly to this case, higher segregation values are simulated along the altitude in Kim et al. (2016), especially in the cloudy layer. However, segregation computed in the cloudy layer in Kim et al.

(2016) is equal to -0.1, a value lower to the one computed in the biogenic case of the present study. The discrepancies in this study and Kim et al. (2016) are likely due to the OH vertical profiles. In Kim et al. (2016) study based on Kim et al. (2012), OH concentrations increase linearly with altitude. This implies lower OH covariances for ascending air parcel and thus lower segregation values (Eq. 2). On the opposite, in the present study, OH is relatively homogeneous in the boundary layer and a strong gradient is present at the top of the boundary layer. This induces high covariances for OH concentrations inside air transported by thermals at the top of the boundary layer, implying higher segregation values. As segregation computed by Li et al. (2016) is not available above 1000m height, a direct comparison with results concerning the cloudy layer is not possible with results from the biogenic case. The positive values of segregation simulated in the afternoon (Fig. 6a) in the biogenic case are not reproduced in other studies and might be the result of an efficient OH recycling in ReLACS 3.0, initiated especially inside thermals due to peroxy radicals formed by isoprene oxidation. Indeed, this recycling is either absent or indirect in previous works like in the mechanism used by Kim et al. (2016) that only produces HO<sub>2</sub> from peroxy radicals, which may explain the discrepancies in OH covariances. Besides, Ouwersloot et al. (2011) and Kim et al. (2016) investigated the sensitivity of segregation to NO<sub>x</sub>. It was found that different NO<sub>x</sub> levels imply differences in the segregation of OH and other compounds as they contribute to the OH production.

Kim et al. (2012) studied by means of a LES the OH budget in a biogenic environment averaged over the domain and over time from 1330 to 1430 LT with a chemical scheme adapted from MOZART v2.2. They found, for a low NO<sub>x</sub> case with ozone mixing ratios close to 64 ppbv, that the OH production was mostly influenced by four predominant reactions (including O<sup>1</sup>D + H<sub>2</sub>O, HO<sub>2</sub> + O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photolysis and HO<sub>2</sub> + NO). These production terms are present in the biogenic case of the present study. However, the recycling by peroxy radical is not present in Kim et al. (2012) as peroxy radicals only formed HO<sub>2</sub> in the chemical scheme they used. Moreover, they found that the OH loss by reaction with isoprene was dominant near the surface, followed by the reactions with CO and formaldehyde, similarly to the current study. The OH reactivity contribution of the BVOC species was simulated by Li et al. (2016) for three distinct biogenic cases of the DISCOVER-AQ (Deriving Information on Surface Conditions from Column and Vertically Resolved Observations Relevant to Air Quality) campaign. The production terms of OH are not available but it was found that isoprene was a dominant sink for OH, about 25-30% of the OH reactivity was linked to BVOC reactions at 0.3 km during midday. This contribution is comparable to the percentage calculated for isoprene in the OH destruction in thermals (41.7%) or in updraft-free area (29.3%). The contribution of formaldehyde was comparable to isoprene at that height, with HCHO mixing ratios ranging from 2 to 4.5 ppbv at the surface. The higher formaldehyde contribution of Li et al. (2016) is the result of higher concentrations than in the current work.

Yang et al. (2016) found that in forest areas the OH budget was largely dominated by isoprene and its oxidation products. As an example, over a Mediterranean forest, Zannoni et al. (2016) measured the OH reactivity, as well as the concentration of biogenic compounds. They found that isoprene was the dominant sink for OH and contributes up to 74% of OH total reactivity during daytime due to its high reactivity towards OH and its high concentration over the forested area. The isoprene predominance in OH loss is reproduced in the OH budget of the biogenic environment of the present study, as well as for carbon monoxide. Formaldehyde mixing ratios are close to 2 ppbv, which explains that this is not a major sink as isoprene, but remains important for OH loss through the OH+HCHO reaction. The OH production in the biogenic case is similar to Kim

et al. (2012) as almost the same production terms are present. However, the overall production is dominated by peroxy radicals reaction with HO<sub>2</sub> and the ozone mixing ratios of 18 ppbv decrease the importance of O<sup>1</sup>D + H<sub>2</sub>O source for OH.

However, the mechanism used to represent atmospheric chemistry in our simulation has a fast OH cycling through the reaction of peroxy radicals RO<sub>2</sub> with HO<sub>2</sub>. An uncertainty comes from this reaction yield that is higher than laboratory studies (Hasson et al., 2004; Jenkin et al., 2007; Groß et al., 2014; Winiberg et al., 2016). This implies an overestimation of OH mixing ratios, especially in the biogenic case where RO<sub>2</sub> are important. As the hydroxyl radical is recycled through the isoprene oxidation products, it tends to reduce the impact of isoprene chemistry on OH mixing ratios and thus influence the low segregation simulated in the core of the boundary layer. This is similar to a case considered by Stone et al. (2011) where a recycling mechanism ISOP<sub>2</sub> + HO<sub>2</sub> → ISOP<sub>2</sub>OOH + 3 OH has been proposed to increase the simulated OH concentrations. This reaction imply that isoprene have no net impact on OH concentrations. This conclusion is drawn also by Kubistin et al. (2010) who found better agreement between simulated and measured HO<sub>x</sub> concentrations by ignoring the isoprene chemistry. As the chemistry of isoprene is not well understood, the results obtained in our work are subject to these uncertainties.

Aldehydes have not been considered in previous works studying segregation. Auger and Legras (2007) calculated the segregation at 250 m and 1100 UTC between each species of the chemical model CHIMERE used in their simulation. They found a segregation ranging from 0 to -1% between OH and acetaldehyde. This is comparable to range of results of the anthropogenic case of the present study (Fig. 6b) considering the incomplete mixing between OH and C>2 aldehydes at the same height.

In the anthropogenic simulation, the high values of segregation computed at the top of the boundary layer are coincident with the presence of clouds. In the absence of aqueous-phase chemistry, clouds impacts on chemical species are dynamical and photochemical. They modify heat and moisture fluxes at their surroundings (Vilà-Guerau de Arellano et al., 2005) and thus the transport of compounds as noted by Kim et al. (2012) who demonstrated a higher transport of 1000m of chemicals by clouds. In this set of simulations, the chemical impact of clouds on species involves photolysis rates as they are corrected at every time step due to the presence of clouds according to the work of Chang et al. (1987). At each point of the domain, photolysis rates are increased over clouds and decreased below.

Another effect of clouds on the atmospheric chemistry lie in the emissions of isoprene, as demonstrated by Kim et al. (2012). As the isoprene emissions are dependent of the incoming radiation and temperature near the surface, cloud shading could decrease the amount of emitted isoprene. Kim et al. (2012) showed that isoprene concentrations are decreased by 10% and OH concentrations increased by 5% in the boundary layer when isoprene emissions are reduced up to 10%. As it corresponds to two compensating effects, the ultimate impact on segregation cannot be anticipated.

Finally, clouds impact atmospheric chemistry by the aqueous phase reactivity. Aqueous-phase chemistry was not considered here, nor the exchanges between gas and aqueous phases. However, it could have an impact on soluble species mixing ratios, such as formaldehyde and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> through the capture and degassing cycles of these compounds. Lelieveld and Crutzen (1990) showed a decrease in oxidative capacity of the atmosphere through aqueous-phase reactions via a significant decrease in ozone mixing ratios, but also OH, formaldehyde and nitrogen oxides. However, variables effects of aqueous-phase chemistry on gas-phase compounds concentrations exist (Barth et al., 2003) and OH concentrations could decrease in clouds (Mauldin et al., 1997). This result is confirmed by the study of Commane et al. (2010) who found HO<sub>x</sub> concentrations decreased in clouds.

Recently, Li et al. (2017) studied segregation effects in a biogenic environment when aqueous-phase chemistry is included. They found that isoprene concentrations are increased by up to 100% and OH concentrations decreased up to 18%, resulting in a maximum segregation of 55% in the cloudy layer. In the anthropogenic environment, segregation effects are expected to be enhanced due to diminution of OH concentrations in gaseous phase in the cloud layer, reducing the cleansing capacity of the atmosphere.

The segregation computed relatively to boundary layer averaged values is very similar to the mean relative error (Eq. 10) made on the OH reactivity due to the strong predominance of ALD2 in the OH budget. It is generally negative throughout the simulation and varies from -0.02 at 0700 UTC to -0.015 at 1730 UTC. As pointed out by the vertical profiles of segregation (Fig. 6b), the impact of turbulent mixing on the chemical reactivity depends on the considered time of the day. In this case, a reduction of few percent of the reaction rate of ALD2+OH is found in the early morning and the late afternoon, and an increase up to 4% is simulated between 0800 and 1600 UTC over the whole boundary layer. This reveals a small impact of turbulent mixing on the chemical reactivity.

Several instrumental studies looked at the OH total reactivity in urban environments, and especially at the OH budget. Hansen et al. (2015) found in an urban environment that  $\text{NO}_x$  contribution (50 to 55%) was the most important to the OH loss ranging considering  $\text{NO}_x$  mixing ratios between 10 and 300 ppbv. The next most important contribution came from the OVOCs (especially aldehydes and ketones) that varied from 15 to 25% of the OH destruction with mixing ratios close to 20 ppbv. Some discrepancies exist between this experimental study and the OH budget for the anthropogenic case in our study (Fig. 7b). Given the  $\text{NO}_x$  mixing ratios simulated in the present study (< 3 ppbv at midday), they are not an important sink for OH as measured by Hansen et al. (2015). However, the range of OVOCs contribution reported by Hansen et al. (2015) is comparable to what is found for ALD2 in the anthropogenic case.

In the city of Tokyo, Sadanaga et al. (2004) found that the OH budget was dominated by NMHCs and by OVOCs. In their study, the OVOC category grouping acetaldehyde, formaldehyde, methanol, ethanol and acetone, can contribute up to 18% of the OH reactivity. If aggregated, the species constituting the NMHCs category are the predominant sink for OH in our anthropogenic simulation, as observed by Sadanaga et al. (2004). However,  $\text{C}>2$  aldehydes have higher contribution in the OH destruction in our study than in Sadanaga et al. (2004). It could be a consequence of the cyclic boundary conditions prescribed at the borders of our domain, which can cause the ageing of air masses and increase mixing ratios of secondary products such as aldehydes.

Lelieveld et al. (2016) studied the global distribution and budget of OH radical using the model EMAC (ECHAM/Messy Atmospheric Chemistry) coupled with the Mainz Organics Chemistry (MOM). They found that the annual mean OH reactivity near the surface ranged from 10 to 20  $\text{s}^{-1}$  in southern West Africa, which is in agreement with the results of the anthropogenic case but slightly higher than values obtained in our biogenic case. However, Nölscher et al. (2016) studied, by means of observations, the seasonality in rainforest air reactivity and noticed that the total OH reactivity was much lower during the wet season than during the dry season due to a lowering in temperature and incoming radiation. More precisely, measurements of reactivity made during the wet season varied between 6 and 12  $\text{s}^{-1}$  with an average value of  $9.9 \pm 5.2 \text{ s}^{-1}$  at 24 meters, which is much closer to the Meso-NH model results. Moreover, the error made on the total OH reactivity neglecting

the turbulent mixing can cumulate with uncertainties reported in the literature for OH reactivity techniques such LIF with flow tube (from 10 to 15%, Kovacs and Brune (2001)), LP-LIF (from 10 to 20%, Sadanaga (2004)) or CRM measurement method (15 to 20%, Sinha et al. (2008)). Besides, uncertainties in reaction rate constant are also present in chemical scheme, including those used by numerical models. These uncertainties in reaction rate coefficient range from 5 to 15% as suggested by Atkinson et al. (2006). It is likely that the unaccounted fraction of OH reactivity reported in the literature may be explained at least partly by a combination the following phenomena similar in intensity : turbulence effects on chemical reactivity and uncertainties in the OH reactivity measurements and reaction rate coefficients.

## 5 Conclusions

A numerical simulation coupled with a realistic chemical mechanism is performed with the atmospheric model Meso-NH to study the impact of thermals on the oxidizing capacity of the atmosphere. The fine grid resolution of the LES version of the model allows the thermals to be explicitly resolved spatially and temporally. Identification of thermals was based on a conditional sampling method relying on a radioactive-decay passive scalar. The study of impact of turbulent mixing on the chemical species redistribution, but also the consequences on the OH reactivity, is performed in a natural environment and a more contrasted urban case.

The differentiated transport by thermals is dependent of the chemical lifetime of compounds, which is represented by the Damköhler number. This transport induces inhomogeneous mixing of the species within the boundary layer, with an impact on the mean chemical rate between reactive species. In both natural and urban environments, the top of the boundary layer is the region with the highest calculated segregation intensities but of the opposite sign. Between isoprene and the OH radical, an effective maximum decrease of 30% of the reaction rate is calculated at the top of the boundary layer in a biogenic environment compared to a perfectly mixed case. In the urban case, the reduction of the mean chemical rate between the OH radical and C>2 aldehydes can reach 8% at the surface in the early morning while this reaction is increased up to 16% at the top of the boundary layer during most part of the simulation. Thermals transporting species emitted at the surface can lead to different chemical regimes inside updrafts and the environment. For both cases, the surface and the thermals are the preferential reaction zones, where the chemical reactivity is the highest. This is especially the case for the OH radical whose precursors are either transported by thermals or created inside. The OH reactivity is always higher by 15 to 40% inside thermals compared to the surroundings depending on the time of the day. For the natural case, the major OH precursors close to the surface are radicals originating from the oxidation of isoprene and its degradation products whereas O<sub>1</sub>D+H<sub>2</sub>O reaction become more predominant with increasing altitudes. In the urban case, OH is mainly produced through the reaction between HO<sub>2</sub> and NO, at the surface or higher in the boundary layer. This leads to a higher oxidation capacity in air transported by thermals for both cases.

The overall impact of turbulence on OH concentrations and reactivity at the domain scale differs depending on the considered chemical environment. In a biogenic environment with low OH mixing ratios varying from 0.18 to 0.24 ppt, turbulent structures have little impact on the redistribution of OH in the boundary layer. This is due to an efficient OH recycling initiated by peroxy radicals formed by the BVOC oxidation. In the anthropogenic case, OH mixing ratios range from 0.26 to 0.50 ppt.

The turbulence impacts significantly the spatial distribution of OH and its precursors in the boundary layer with higher mixing ratios in thermals.

The mean relative error on domain-averaged OH reactivity reveals that the effective OH reactivity (taking into account segregation by turbulent motions) in the biogenic case is up to 9% below the OH reactivity calculated based on boundary layer averaged mixing ratios. Accounting for inhomogeneous mixing between OH and its reactants (primarily isoprene) in a regional or global model could lower the calculated OH reactivity and increase the discrepancies with observed OH reactivities. In the urban environment, the mean relative error is slightly positive which means that air masses segregation by turbulence increases OH reactivity. Considering the effect of turbulent motions could reduce the gap between modelled and observed OH reactivity. However, the segregation alone is unlikely to resolve the underestimation between observed and modeled OH reactivity.

This study addresses the impact of moist thermals on the oxidative capacity of the atmosphere on two contrasted chemical situations in a wet environment represented by the monsoon flow. However, Nölscher et al. (2016) noticed a consequent seasonal cycle in the OH reactivity over an Amazonian forest ranging from  $10 \text{ s}^{-1}$  in the wet season to  $62 \text{ s}^{-1}$  in the dry season. It could be interesting to assess the impact of turbulent mixing on chemistry in the dry season over the southern part of West Africa. Moreover, the influence of urban area in this study was only linked to chemical emissions. This work should be repeated by taking into account the dynamical forcing due to the presence of the urban area in the same way that Ouwersloot et al. (2011) introduced heterogeneous surface conditions over forest and savannah patches. These authors showed that the difference in buoyancy fluxes at the surface could have an impact on the redistribution of species, and thus on the segregation. Finally, the presence of clouds was only considered from a dynamical view. Adding the aqueous phase chemistry in those simulations could provide a further insight into the impact of moist thermals on the chemical reactivity.

*Acknowledgements.* The authors are very grateful to Mat Evans for his helpful comments and discussions. The research leading to these results has received funding from the European Union 7th Framework Programme (FP7/2007-2013) under Grant Agreement no.603502 (EU project DACCIWA: Dynamics-aerosol-chemistry-cloud interactions in West Africa). This work was performed using HPC resources from GENCI-CINES (Grant 2016-A0010100005) and CALMIP Toulouse (P12171, P17015). The authors acknowledge ECCAD (<http://eccad.aeris-data.fr/>) for the archiving and distribution of emissions data.

## References

- Agustí-Panareda, A., Beljaars, A., Ahlgrim, M., Balsamo, G., Bock, O., Forbes, R., Ghelli, A., Guichard, F., Köhler, M., Meynadier, R., and Morcrette, J.-J.: The ECMWF re-analysis for the AMMA observational campaign, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 136, 1457–1472, <https://doi.org/10.1002/qj.662>, 2010.
- 5 Ancellet, G., Leclair de Bellevue, J., Mari, C., Nedelec, P., Kukui, A., Borbon, A., and Perros, P.: Effects of regional-scale and convective transports on tropospheric ozone chemistry revealed by aircraft observations during the wet season of the AMMA campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 383–411, 2009.
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J., Troe, J., and Subcommittee, I.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II &ndash; gas phase reactions of organic species, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 3625–4055, <https://doi.org/10.5194/acp-6-3625-2006>, 2006.
- 10 Auger, L. and Legras, B.: Chemical segregation by heterogeneous emissions, *Atmospheric Environment*, 41, 2303–2318, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.11.032>, 2007.
- Barth, M. C., Sillman, S., Hudman, R., Jacobson, M. Z., Kim, C.-H., Monod, A., and Liang, J.: Summary of the cloud chemistry modeling intercomparison: Photochemical box model simulation, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108, <https://doi.org/10.1029/2002JD002673>, 4214, 2003.
- 15 Borbon, A., Ruiz, M., Bechara, J., Aumont, B., Chong, M., Huntrieser, H., Mari, C., Reeves, C. E., Scialom, G., Hamburger, T., Stark, H., Afif, C., Jambert, C., Mills, G., Schlager, H., and Perros, P. E.: Transport and chemistry of formaldehyde by mesoscale convective systems in West Africa during AMMA 2006: Formaldehyde in West Africa, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 117, <https://doi.org/10.1029/2011JD017121>, 2012.
- 20 Butler, T. M., Taraborrelli, D., Brühl, C., Fischer, H., Harder, H., Martinez, M., Williams, J., Lawrence, M. G., and Lelieveld, J.: Improved simulation of isoprene oxidation chemistry with the ECHAM5/MESSy chemistry-climate model: lessons from the GABRIEL airborne field campaign, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 4529–4546, 2008.
- Chang, J. S., Brost, R. A., Isaksen, I. S. A., Madronich, S., Middleton, P., Stockwell, W. R., and Walcek, C. J.: A three-dimensional Eulerian acid deposition model: Physical concepts and formulation, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 92, 14 681–14 700, <https://doi.org/10.1029/JD092iD12p14681>, 1987.
- 25 Chatani, S., Shimo, N., Matsunaga, S., Kajii, Y., Kato, S., Nakashima, Y., Miyazaki, K., Ishii, K., and Ueno, H.: Sensitivity analyses of OH missing sinks over Tokyo metropolitan area in the summer of 2007, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 8975–8986, <https://doi.org/10.5194/acp-9-8975-2009>, 2009.
- Chen, G., Xue, H., Feingold, G., and Zhou, X.: Vertical transport of pollutants by shallow cumuli from large eddy simulations, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 11 319–11 327, <https://doi.org/10.5194/acp-12-11319-2012>, 2012.
- 30 Commane, R., Floquet, C. F. A., Ingham, T., Stone, D., Evans, M. J., and Heard, D. E.: Observations of OH and HO<sub>2</sub> radicals over West Africa, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 8783–8801, <https://doi.org/10.5194/acp-10-8783-2010>, 2010.
- Couvreux, F., Hourdin, F., and Rio, C.: Resolved Versus Parametrized Boundary-Layer Plumes. Part I: A Parametrization-Oriented Conditional Sampling in Large-Eddy Simulations, *Boundary-Layer Meteorology*, 134, 441–458, <https://doi.org/10.1007/s10546-009-9456-5>, 35 2010.

- Couvreur, F., Guichard, F., Gounou, A., Bouniol, D., Peyrill , P., and K hler, M.: Modelling of the Thermodynamical Diurnal Cycle in the Lower Atmosphere: A Joint Evaluation of Four Contrasted Regimes in the Tropics Over Land, *Boundary-Layer Meteorology*, 150, 185–214, <https://doi.org/10.1007/s10546-013-9862-6>, 2014.
- Cuxart, J., Bougeault, P., and Redelsperger, J.-L.: A turbulence scheme allowing for mesoscale and large-eddy simulations, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 126, 1–30, <https://doi.org/10.1002/qj.49712656202>, 2000.
- 5 Delon, C., Galy-Lacaux, C., Boone, A., Lioussé, C., Ser a, D., Adon, M., Diop, B., Akpo, A., Lavenu, F., Mougin, E., and others: Atmospheric nitrogen budget in Sahelian dry savannas, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 2691–2708, 2010.
- Di Carlo, P.: Missing OH Reactivity in a Forest: Evidence for Unknown Reactive Biogenic VOCs, *Science*, 304, 722–725, <https://doi.org/10.1126/science.1094392>, 2004.
- 10 Dlugi, R., Berger, M., Zelger, M., Hofzumahaus, A., Siese, M., Holland, F., Wisthaler, A., Grabmer, W., Hansel, A., Koppmann, R., Kramm, G., Möllmann-Coers, M., and Knaps, A.: Turbulent exchange and segregation of HO<sub>x</sub> radicals and volatile organic compounds above a deciduous forest, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 6215–6235, <https://doi.org/10.5194/acp-10-6215-2010>, 2010.
- Edwards, P. M., Evans, M. J., Furneaux, K. L., Hopkins, J., Ingham, T., Jones, C., Lee, J. D., Lewis, A. C., Moller, S. J., Stone, D., Whalley, L. K., and Heard, D. E.: OH reactivity in a South East Asian tropical rainforest during the Oxidant and Particle Photochemical Processes (OP3) project, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 9497–9514, <https://doi.org/10.5194/acp-13-9497-2013>, 2013.
- 15 Ehhalt, D. H.: Photooxidation of trace gases in the troposphere Plenary Lecture, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1, 5401–5408, <https://doi.org/10.1039/a905097c>, 1999.
- Ferreira, J., Reeves, C. E., Murphy, J. G., Garcia-Carreras, L., Parker, D. J., and Oram, D. E.: Isoprene emissions modelling for West Africa: MEGAN model evaluation and sensitivity analysis, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 8453–8467, <https://doi.org/10.5194/acp-10-8453-2010>, 2010.
- 20 Gounou, A., Guichard, F., and Couvreur, F.: Observations of Diurnal Cycles Over a West African Meridional Transect: Pre-Monsoon and Full-Monsoon Seasons, *Boundary-Layer Meteorology*, 144, 329–357, <https://doi.org/10.1007/s10546-012-9723-8>, 2012.
- Griffin, R. J.: Secondary organic aerosol I. Atmospheric chemical mechanism for production of molecular constituents, *Journal of Geophysical Research*, 107, <https://doi.org/10.1029/2001JD000541>, 2002.
- 25 Groß, C. B. M., Dillon, T. J., Schuster, G., Lelieveld, J., and Crowley, J. N.: Direct Kinetic Study of OH and O<sub>3</sub> Formation in the Reaction of CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub> with HO<sub>2</sub>, *The Journal of Physical Chemistry A*, 118, 974–985, <https://doi.org/10.1021/jp412380z>, 2014.
- Guenther, A., Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P. I., and Geron, C.: Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 3181–3210, <https://doi.org/10.5194/acp-6-3181-2006>, 2006.
- 30 Guenther, A. B., Monson, R. K., and Fall, R.: Isoprene and monoterpene emission rate variability: observations with eucalyptus and emission rate algorithm development, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 96, 10 799–10 808, 1991.
- Hannak, L., Knippertz, P., Fink, A. H., Kniffka, A., and Pante, G.: Why Do Global Climate Models Struggle to Represent Low-Level Clouds in the West African Summer Monsoon?, *Journal of Climate*, 30, 1665–1687, <https://doi.org/10.1175/JCLI-D-16-0451.1>, 2017.
- 35 Hansen, R. F., Blocquet, M., Schoemaeker, C., L onardis, T., Locoge, N., Fittschen, C., Hanoune, B., Stevens, P. S., Sinha, V., and Dusanter, S.: Intercomparison of the comparative reactivity method (CRM) and pump–probe technique for measuring total OH reactivity in an urban environment, *Atmospheric Measurement Techniques*, 8, 4243–4264, <https://doi.org/10.5194/amt-8-4243-2015>, 2015.

- Hasson, A. S., Tyndall, G. S., and Orlando, J. J.: A Product Yield Study of the Reaction of HO<sub>2</sub> Radicals with Ethyl Peroxy (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>), Acetyl Peroxy (CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub>), and Acetonyl Peroxy (CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) Radicals, *The Journal of Physical Chemistry A*, 108, 5979–5989, <https://doi.org/10.1021/jp048873t>, 2004.
- Jenkin, M. E., Hurley, M. D., and Wallington, T. J.: Investigation of the radical product channel of the CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub> + HO<sub>2</sub> reaction in the gas phase, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9, 3149, <https://doi.org/10.1039/b702757e>, 2007.
- Junker, C. and Liousse, C.: A global emission inventory of carbonaceous aerosol from historic records of fossil fuel and biofuel consumption for the period 1860–1997, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 1195–1207, <https://doi.org/10.5194/acp-8-1195-2008>, 2008.
- Kim, S.-W., Barth, M. C., and Trainer, M.: Influence of fair-weather cumulus clouds on isoprene chemistry: Impact of shallow convection on isoprene, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 117, <https://doi.org/10.1029/2011JD017099>, 2012.
- 10 Kim, S.-W., Barth, M. C., and Trainer, M.: Impact of turbulent mixing on isoprene chemistry: Impact of Turbulence on isoprene chemistry, *Geophysical Research Letters*, 43, 7701–7708, <https://doi.org/10.1002/2016GL069752>, 2016.
- Knippertz, P., Fink, A. H., Schuster, R., Trentmann, J., Schrage, J. M., and Yorke, C.: Ultra-low clouds over the southern West African monsoon region: ULTRA-LOW CLOUDS OVER WEST AFRICA, *Geophysical Research Letters*, 38, <https://doi.org/10.1029/2011GL049278>, 2011.
- 15 Kovacs, T. A. and Brune, W. H.: Total OH Loss Rate Measurement, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 39, 105–122, <https://doi.org/10.1023/A:1010614113786>, 2001.
- Kovacs, T. A., Brune, W. H., Harder, H., Martinez, M., Simpas, J. B., Frost, G. J., Williams, E., Jobson, T., Stroud, C., Young, V., Fried, A., and Wert, B.: Direct measurements of urban OH reactivity during Nashville SOS in summer 1999, *Journal of environmental monitoring: JEM*, 5, 68–74, 2003.
- 20 Krol, M. C., Molemaker, M. J., and de Arellano, J. V. G.: Effects of turbulence and heterogeneous emissions on photochemically active species in the convective boundary layer, *Journal of Geophysical Research*, 105, 6871, <https://doi.org/10.1029/1999JD900958>, 2000.
- Kubistin, D., Harder, H., Martinez, M., Rudolf, M., Sander, R., Bozem, H., Eerdekens, G., Fischer, H., Gurk, C., Klüpfel, T., Königstedt, R., Parchatka, U., Schiller, C. L., Stickler, A., Taraborrelli, D., Williams, J., and Lelieveld, J.: Hydroxyl radicals in the tropical troposphere over the Suriname rainforest: comparison of measurements with the box model MECCA, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 9705–9728, <https://doi.org/10.5194/acp-10-9705-2010>, 2010.
- 25 Lafore, J. P., Stein, J., Asencio, N., Bougeault, P., Ducrocq, V., Duron, J., Fischer, C., Hérelil, P., Mascart, P., Masson, V., Pinty, J. P., Redelsperger, J. L., Richard, E., and Vilà-Guerau de Arellano, J.: The Meso-NH Atmospheric Simulation System. Part I: adiabatic formulation and control simulations, *Annales Geophysicae*, 16, 90–109, <https://doi.org/10.1007/s00585-997-0090-6>, 1998.
- Lelieveld, J. and Crutzen, P.: Influences of cloud photochemical processes on tropospheric ozone, *Nature*, 343, 227–233, <https://doi.org/10.1038/343227a0>, 1990.
- 30 Lelieveld, J., Butler, T. M., Crowley, J. N., Dillon, T. J., Fischer, H., Ganzeveld, L., Harder, H., Lawrence, M. G., Martinez, M., Taraborrelli, D., and Williams, J.: Atmospheric oxidation capacity sustained by a tropical forest, *Nature*, 452, 737–740, <https://doi.org/10.1038/nature06870>, 2008.
- Lelieveld, J., Gromov, S., Pozzer, A., and Taraborrelli, D.: Global tropospheric hydroxyl distribution, budget and reactivity, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 12477–12493, <https://doi.org/10.5194/acp-16-12477-2016>, 2016.
- 35 Li, Y., Barth, M. C., Chen, G., Patton, E. G., Kim, S.-W., Wisthaler, A., Mikoviny, T., Fried, A., Clark, R., and Steiner, A. L.: Large-eddy simulation of biogenic VOC chemistry during the DISCOVER-AQ 2011 campaign: Large-Eddy Simulation of BVOC chemistry, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 121, 8083–8105, <https://doi.org/10.1002/2016JD024942>, 2016.

- Li, Y., Barth, M. C., Patton, E. G., and Steiner, A. L.: Impact of In-Cloud Aqueous Processes on the Chemistry and Transport of Biogenic Volatile Organic Compounds, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, <https://doi.org/10.1002/2017JD026688>, 2017JD026688, 2017.
- Lou, S., Holland, F., Rohrer, F., Lu, K., Bohn, B., Brauers, T., Chang, C., Fuchs, H., Häsel, R., Kita, K., Kondo, Y., Li, X., Shao, M., Zeng, L., Wahner, A., Zhang, Y., Wang, W., and Hofzumahaus, A.: Atmospheric OH reactivities in the Pearl River Delta – China in summer 2006: measurement and model results, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 11 243–11 260, <https://doi.org/10.5194/acp-10-11243-2010>, 2010.
- Mamtimin, B., Meixner, F. X., Behrendt, T., Badawy, M., and Wagner, T.: The contribution of soil biogenic NO and HONO emissions from a managed hyperarid ecosystem to the regional NO<sub>x</sub> emissions during growing season, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 10 175–10 194, <https://doi.org/10.5194/acp-16-10175-2016>, 2016.
- Mao, J., Ren, X., Chen, S., Brune, W. H., Chen, Z., Martinez, M., Harder, H., Lefer, B., Rappenglück, B., Flynn, J., and Leuchner, M.: Atmospheric oxidation capacity in the summer of Houston 2006: Comparison with summer measurements in other metropolitan studies, *Atmospheric Environment*, 44, 4107–4115, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.01.013>, 2010.
- Masson, V., Le Moigne, P., Martin, E., Faroux, S., Alias, A., Alkama, R., Belamari, S., Barbu, A., Boone, A., Bouysse, F., Brousseau, P., Brun, E., Calvet, J.-C., Carrer, D., Decharme, B., Delire, C., Donier, S., Essaouini, K., Gibelin, A.-L., Giordani, H., Habets, F., Jidane, M., Kerdraon, G., Kourzeneva, E., Lafaysse, M., Lafont, S., Lebeaupin Brossier, C., Lemonsu, A., Mahfouf, J.-F., Marguinaud, P., Mokhtari, M., Morin, S., Pigeon, G., Salgado, R., Seity, Y., Taillefer, F., Tanguy, G., Tulet, P., Vincendon, B., Vionnet, V., and Voltaire, A.: The SURFEXv7.2 land and ocean surface platform for coupled or offline simulation of earth surface variables and fluxes, *Geoscientific Model Development*, 6, 929–960, <https://doi.org/10.5194/gmd-6-929-2013>, 2013.
- Mauldin, R. L., Madronich, S., Flocke, S. J., Eisele, F. L., Frost, G. J., and Prevot, A. S. H.: New insights on OH: Measurements around and in clouds, *Geophysical Research Letters*, 24, 3033–3036, <https://doi.org/10.1029/97GL02983>, 1997.
- Mogensen, D., Smolander, S., Sogachev, A., Zhou, L., Sinha, V., Guenther, A., Williams, J., Nieminen, T., Kajos, M. K., Rinne, J., Kulmala, M., and Boy, M.: Modelling atmospheric OH-reactivity in a boreal forest ecosystem, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 9709–9719, <https://doi.org/10.5194/acp-11-9709-2011>, 2011.
- Molemaker, M. J. and Vilà-Guerau de Arellano, J.: Control of Chemical Reactions by Convective Turbulence in the Boundary Layer, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 55, 568–579, [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1998\)055<0568:COCRBC>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1998)055<0568:COCRBC>2.0.CO;2), 1998.
- Murphy, J. G., Oram, D. E., and Reeves, C. E.: Measurements of volatile organic compounds over West Africa, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 5281–5294, <https://doi.org/10.5194/acp-10-5281-2010>, 2010.
- Nölscher, A. C., Williams, J., Sinha, V., Custer, T., Song, W., Johnson, A. M., Axinte, R., Bozem, H., Fischer, H., Pouvesle, N., Phillips, G., Crowley, J. N., Rantala, P., Rinne, J., Kulmala, M., Gonzales, D., Valverde-Canossa, J., Vogel, A., Hoffmann, T., Ouwersloot, H. G., Vilà-Guerau de Arellano, J., and Lelieveld, J.: Summertime total OH reactivity measurements from boreal forest during HUMPPA-COPEC 2010, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 8257–8270, <https://doi.org/10.5194/acp-12-8257-2012>, 2012.
- Nölscher, A. C., Yañez-Serrano, A. M., Wolff, S., de Araujo, A. C., Lavrič, J. V., Kesselmeier, J., and Williams, J.: Unexpected seasonality in quantity and composition of Amazon rainforest air reactivity, *Nature Communications*, 7, 10 383, <https://doi.org/10.1038/ncomms10383>, 2016.
- Ouwersloot, H. G., Vilà-Guerau de Arellano, J., van Heerwaarden, C. C., Ganzeveld, L. N., Krol, M. C., and Lelieveld, J.: On the segregation of chemical species in a clear boundary layer over heterogeneous land surfaces, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 10 681–10 704, <https://doi.org/10.5194/acp-11-10681-2011>, 2011.

- Peeters, J., Nguyen, T. L., and Vereecken, L.: HOx radical regeneration in the oxidation of isoprene, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11, 5935, <https://doi.org/10.1039/b908511d>, 2009.
- Pinty, J.-P. and Jabouille, P.: A mixed-phase cloud parameterization for use in a mesoscale non-hydrostatic model: simulations of a squall line and of orographic precipitation, pp. 217–220, 1998.
- 5 Pugh, T. A. M., MacKenzie, A. R., Hewitt, C. N., Langford, B., Edwards, P. M., Furneaux, K. L., Heard, D. E., Hopkins, J. R., Jones, C. E., Karunaharan, A., Lee, J., Mills, G., Misztal, P., Moller, S., Monks, P. S., and Whalley, L. K.: Simulating atmospheric composition over a South-East Asian tropical rainforest: performance of a chemistry box model, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 279–298, <https://doi.org/10.5194/acp-10-279-2010>, 2010.
- 10 Pugh, T. A. M., MacKenzie, A. R., Langford, B., Nemitz, E., Misztal, P. K., and Hewitt, C. N.: The influence of small-scale variations in isoprene concentrations on atmospheric chemistry over a tropical rainforest, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 4121–4134, <https://doi.org/10.5194/acp-11-4121-2011>, 2011.
- Ramasamy, S., Ida, A., Jones, C., Kato, S., Tsurumaru, H., Kishimoto, I., Kawasaki, S., Sadanaga, Y., Nakashima, Y., Nakayama, T., Matsumi, Y., Mochida, M., Kagami, S., Deng, Y., Ogawa, S., Kawana, K., and Kajii, Y.: Total OH reactivity measurement in a BVOC dominated temperate forest during a summer campaign, 2014, *Atmospheric Environment*, 131, 41–54, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.01.039>, 15 2016.
- Redelsperger, J.-L., Thorncroft, C. D., Diedhiou, A., Lebel, T., Parker, D. J., and Polcher, J.: African Monsoon Multidisciplinary Analysis: An International Research Project and Field Campaign, *Bulletin of the American Meteorological Society*, 87, 1739–1746, <https://doi.org/10.1175/BAMS-87-12-1739>, 2006.
- Reeves, C. E., Formenti, P., Afif, C., Ancellet, G., Attié, J.-L., Bechara, J., Borbon, A., Cairo, F., Coe, H., Crumeyrolle, S., Fierli, F., Flamant, C., Gomes, L., Hamburger, T., Jambert, C., Law, K. S., Mari, C., Jones, R. L., Matsuki, A., Mead, M. I., Methven, J., Mills, G. P., Minikin, A., Murphy, J. G., Nielsen, J. K., Oram, D. E., Parker, D. J., Richter, A., Schlager, H., Schwarzenboeck, A., and Thouret, V.: Chemical and aerosol characterisation of the troposphere over West Africa during the monsoon period as part of AMMA, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 7575–7601, <https://doi.org/10.5194/acp-10-7575-2010>, 2010.
- 20 Ren, X.: OH and HO<sub>2</sub> Chemistry in the urban atmosphere of New York City, *Atmospheric Environment*, 37, 3639–3651, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00459-X](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00459-X), 2003.
- 25 Sadanaga, Y.: The importance of NO<sub>2</sub> and volatile organic compounds in the urban air from the viewpoint of the OH reactivity, *Geophysical Research Letters*, 31, <https://doi.org/10.1029/2004GL019661>, 2004.
- Sadanaga, Y., Yoshino, A., Kato, S., Yoshioka, A., Watanabe, K., Miyakawa, Y., Hayashi, I., Ichikawa, M., Matsumoto, J., Nishiyama, A., Akiyama, N., Kanaya, Y., and Kajii, Y.: The importance of NO<sub>2</sub> and volatile organic compounds in the urban air from the viewpoint of the OH reactivity, *Geophysical Research Letters*, 31, L08 102, <https://doi.org/10.1029/2004GL019661>, 2004.
- 30 Saxton, J. E., Lewis, A. C., Kettlewell, J. H., Ozel, M. Z., Gogus, F., Boni, Y., Korogone, S. O. U., and Serça, D.: Isoprene and monoterpene measurements in a secondary forest in northern Benin, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 4095–4106, 2007.
- Schrage, J. M. and Fink, A. H.: Nocturnal Continental Low-Level Stratus over Tropical West Africa: Observations and Possible Mechanisms Controlling Its Onset, *Monthly Weather Review*, 140, 1794–1809, <https://doi.org/10.1175/MWR-D-11-00172.1>, 2012.
- 35 Schrage, J. M., Augustyn, S., and Fink, A. H.: Nocturnal stratiform cloudiness during the West African monsoon, *Meteorology and Atmospheric Physics*, 95, 73–86, <https://doi.org/10.1007/s00703-006-0194-7>, 2007.
- Schumann, U.: Large-eddy simulation of turbulent diffusion with chemical reactions in the convective boundary layer, *Atmospheric Environment* (1967), 23, 1713–1727, [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(89\)90056-5](https://doi.org/10.1016/0004-6981(89)90056-5), 1989.

- Shirley, T. R., Brune, W. H., Ren, X., Mao, J., Leshner, R., Cardenas, B., Volkamer, R., Molina, L. T., Molina, M. J., Lamb, B., Velasco, E., Jobson, T., and Alexander, M.: Atmospheric oxidation in the Mexico City Metropolitan Area (MCMA) during April 2003, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 2753–2765, <https://doi.org/10.5194/acp-6-2753-2006>, 2006.
- Sindelarova, K., Granier, C., Bouarar, I., Guenther, A., Tilmes, S., Stavrakou, T., Müller, J.-F., Kuhn, U., Stefani, P., and Knorr, W.: Global data set of biogenic VOC emissions calculated by the MEGAN model over the last 30 years, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 9317–9341, <https://doi.org/10.5194/acp-14-9317-2014>, 2014.
- Sinha, V., Williams, J., Crowley, J. N., and Lelieveld, J.: The Comparative Reactivity Method &ndash; a new tool to measure total OH Reactivity in ambient air, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 2213–2227, <https://doi.org/10.5194/acp-8-2213-2008>, 2008.
- Sinha, V., Williams, J., Lelieveld, J., Ruuskanen, T., Kajos, M., Patokoski, J., Hellen, H., Hakola, H., Mogensen, D., Boy, M., Rinne, J., and Kulmala, M.: OH Reactivity Measurements within a Boreal Forest: Evidence for Unknown Reactive Emissions, *Environmental Science & Technology*, 44, 6614–6620, <https://doi.org/10.1021/es101780b>, 2010.
- Stewart, D. J., Taylor, C. M., Reeves, C. E., and McQuaid, J. B.: Biogenic nitrogen oxide emissions from soils: impact on NO<sub>x</sub> and ozone over west Africa during AMMA (African Monsoon Multidisciplinary Analysis): observational study, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 2285–2297, <https://doi.org/10.5194/acp-8-2285-2008>, 2008.
- Stone, D., Evans, M. J., Commane, R., Ingham, T., Floquet, C. F. A., McQuaid, J. B., Brookes, D. M., Monks, P. S., Purvis, R., Hamilton, J. F., Hopkins, J., Lee, J., Lewis, A. C., Stewart, D., Murphy, J. G., Mills, G., Oram, D., Reeves, C. E., and Heard, D. E.: HO<sub>x</sub> observations over West Africa during AMMA: impact of isoprene and NO<sub>x</sub>, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 9415–9429, <https://doi.org/10.5194/acp-10-9415-2010>, 2010.
- Stone, D., Evans, M. J., Edwards, P. M., Commane, R., Ingham, T., Rickard, A. R., Brookes, D. M., Hopkins, J., Leigh, R. J., Lewis, A. C., Monks, P. S., Oram, D., Reeves, C. E., Stewart, D., and Heard, D. E.: Isoprene oxidation mechanisms: measurements and modelling of OH and HO<sub>2</sub> over a South-East Asian tropical rainforest during the OP3 field campaign, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 6749–6771, <https://doi.org/10.5194/acp-11-6749-2011>, 2011.
- Thouret, V., Saunois, M., Minga, A., Mariscal, A., Sauvage, B., Solete, A., Agbangla, D., Nédélec, P., Mari, C., Reeves, C. E., and Schlager, H.: An overview of two years of ozone radio soundings over Cotonou as part of AMMA, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 6157–6174, <https://doi.org/10.5194/acp-9-6157-2009>, 2009.
- Tulet, P., Grini, A., Griffin, R. J., and Petitcol, S.: ORILAM-SOA: A computationally efficient model for predicting secondary organic aerosols in three-dimensional atmospheric models, *Journal of Geophysical Research*, 111, <https://doi.org/10.1029/2006JD007152>, 2006.
- Vilà-Guerau de Arellano, J. and Cuijpers, J. W. M.: The Chemistry of a Dry Cloud: The Effects of Radiation and Turbulence, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 57, 1573–1584, [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(2000\)057<1573:TCOADC>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(2000)057<1573:TCOADC>2.0.CO;2), 2000.
- Vilà-Guerau de Arellano, J., Kim, S.-W., Barth, M. C., and Patton, E. G.: Transport and chemical transformations influenced by shallow cumulus over land, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 3219–3231, <https://doi.org/10.5194/acp-5-3219-2005>, 2005.
- Vinuesa, J.-F. and Vilà-Guerau de Arellano, J.: Introducing effective reaction rates to account for the inefficient mixing of the convective boundary layer, *Atmospheric Environment*, 39, 445–461, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.10.003>, 2005.
- Whalley, L. K., Edwards, P. M., Furneaux, K. L., Goddard, A., Ingham, T., Evans, M. J., Stone, D., Hopkins, J. R., Jones, C. E., Karunaharan, A., Lee, J. D., Lewis, A. C., Monks, P. S., Moller, S. J., and Heard, D. E.: Quantifying the magnitude of a missing hydroxyl radical source in a tropical rainforest, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 7223–7233, <https://doi.org/10.5194/acp-11-7223-2011>, 2011.

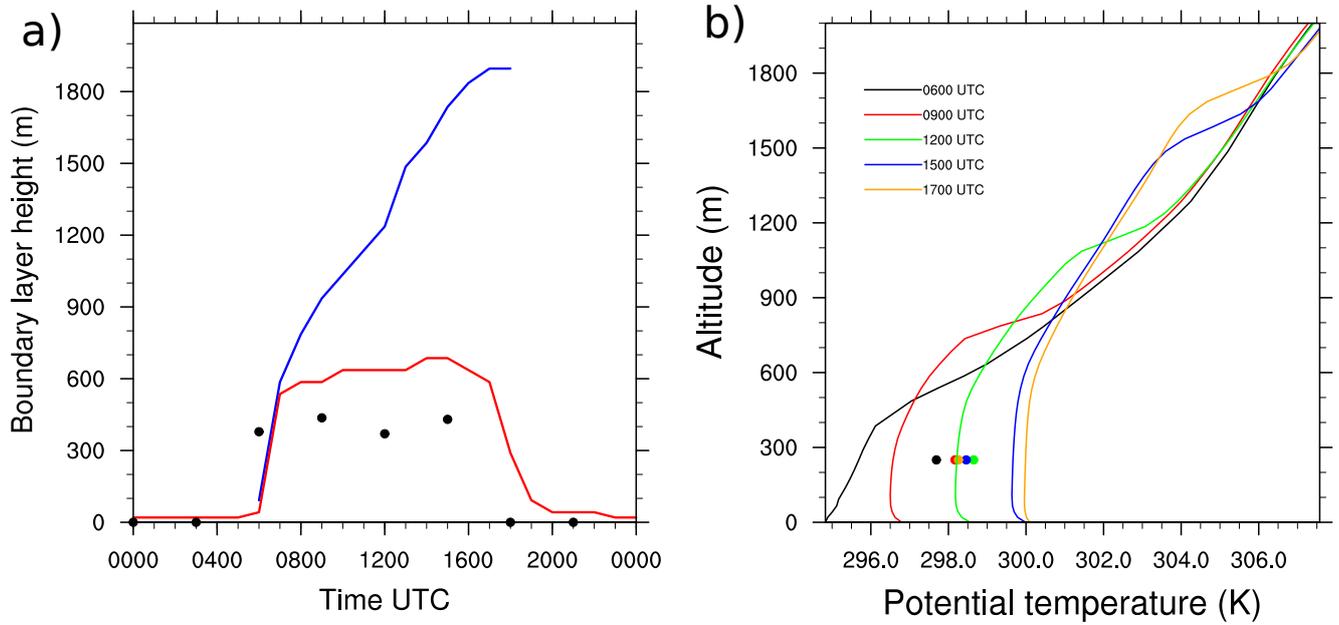
- Whalley, L. K., Stone, D., Bandy, B., Dunmore, R., Hamilton, J. F., Hopkins, J., Lee, J. D., Lewis, A. C., and Heard, D. E.: Atmospheric OH reactivity in central London: observations, model predictions and estimates of in situ ozone production, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 2109–2122, <https://doi.org/10.5194/acp-16-2109-2016>, 2016.
- Williams, I., Revitt, D., and Hamilton, R.: A comparison of carbonyl compound concentrations at urban roadside and indoor sites, *Science of The Total Environment*, 189-190, 475–483, [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(96\)05248-5](https://doi.org/10.1016/0048-9697(96)05248-5), 1996.
- Williams, J. and Brune, W.: A roadmap for OH reactivity research, *Atmospheric Environment*, 106, 371–372, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.02.017>, 2015.
- Williams, J., Keßel, S. U., Nölscher, A. C., Yang, Y., Lee, Y., Yáñez-Serrano, A. M., Wolff, S., Kesselmeier, J., Klüpfel, T., Lelieveld, J., and Shao, M.: Opposite OH reactivity and ozone cycles in the Amazon rainforest and megacity Beijing: Subversion of biospheric oxidant control by anthropogenic emissions, *Atmospheric Environment*, 125, 112–118, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.11.007>, 2016.
- Winiberg, F. A. F., Dillon, T. J., Orr, S. C., Groß, C. B. M., Bejan, I., Brumby, C. A., Evans, M. J., Smith, S. C., Heard, D. E., and Seakins, P. W.: Direct measurements of OH and other product yields from the HO<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub> reaction, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 4023–4042, <https://doi.org/10.5194/acp-16-4023-2016>, 2016.
- Wyngaard, J. C. and Brost, R. A.: Top-Down and Bottom-Up Diffusion of a Scalar in the Convective Boundary Layer, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 41, 102–112, [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1984\)041<0102:TDABUD>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1984)041<0102:TDABUD>2.0.CO;2), 1984.
- Yang, Y., Shao, M., Wang, X., Nölscher, A. C., Kessel, S., Guenther, A., and Williams, J.: Towards a quantitative understanding of total OH reactivity: A review, *Atmospheric Environment*, 134, 147–161, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.03.010>, 2016.
- Yienger, J. J. and Levy, H.: Empirical model of global soil-biogenic NO<sub>x</sub> emissions, *Journal of Geophysical Research*, 100, 11 447, <https://doi.org/10.1029/95JD00370>, 1995.
- Zannoni, N., Gros, V., Lanza, M., Sarda, R., Bonsang, B., Kalogridis, C., Preunkert, S., Legrand, M., Jambert, C., Boissard, C., and Lathiere, J.: OH reactivity and concentrations of biogenic volatile organic compounds in a Mediterranean forest of downy oak trees, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 1619–1636, <https://doi.org/10.5194/acp-16-1619-2016>, 2016.
- Zhang, Y., Gao, Z., Li, D., Li, Y., Zhang, N., Zhao, X., and Chen, J.: On the computation of planetary boundary-layer height using the bulk Richardson number method, *Geoscientific Model Development*, 7, 2599–2611, <https://doi.org/10.5194/gmd-7-2599-2014>, 2014.

**Table 1.** Initial vertical profiles of mixing ratios and associated profiles. Number in brackets refers to (1) uniform profile, (2) stratospheric profile (initial profile multiplied by 1 from 0 to 2000m, then by 0.5 from 3000m to 13000m, by 0.75 at 14000m and 1 above), (3) boundary-layer profile (multiplied by 1 from 0 to 1000m, by 0.10 from 2000 to 13000m and 0.05 above). Chemical names are those used in the ReLACS3 chemical mechanism. ALD2 corresponds to aldehydes C>2, ALKL to lumped alkanes C<sub>2</sub>C<sub>6</sub>, ALKH to lumped alkanes C<sub>7</sub>C<sub>12</sub>, OLEL to lumped alkenes C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, OLEH to lumped alkenes C>6, ETHE to ethene, ISOP to isoprene, AROL to lumped low SOA yield aromatic species, AROH to lumped high SOA yield aromatic species, AROO to lumped phenolic species, ARAC+ to lumped aromatic monoacids, MEOH to methanol, ARAL to lumped aromatic monoaldehydes, MVK to methyl-vinyl-ketone, MCR to methacrolein, HCHO to formaldehyde, KETL to lumped ketones C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> and PAN2 to peroxy acetyl nitrate

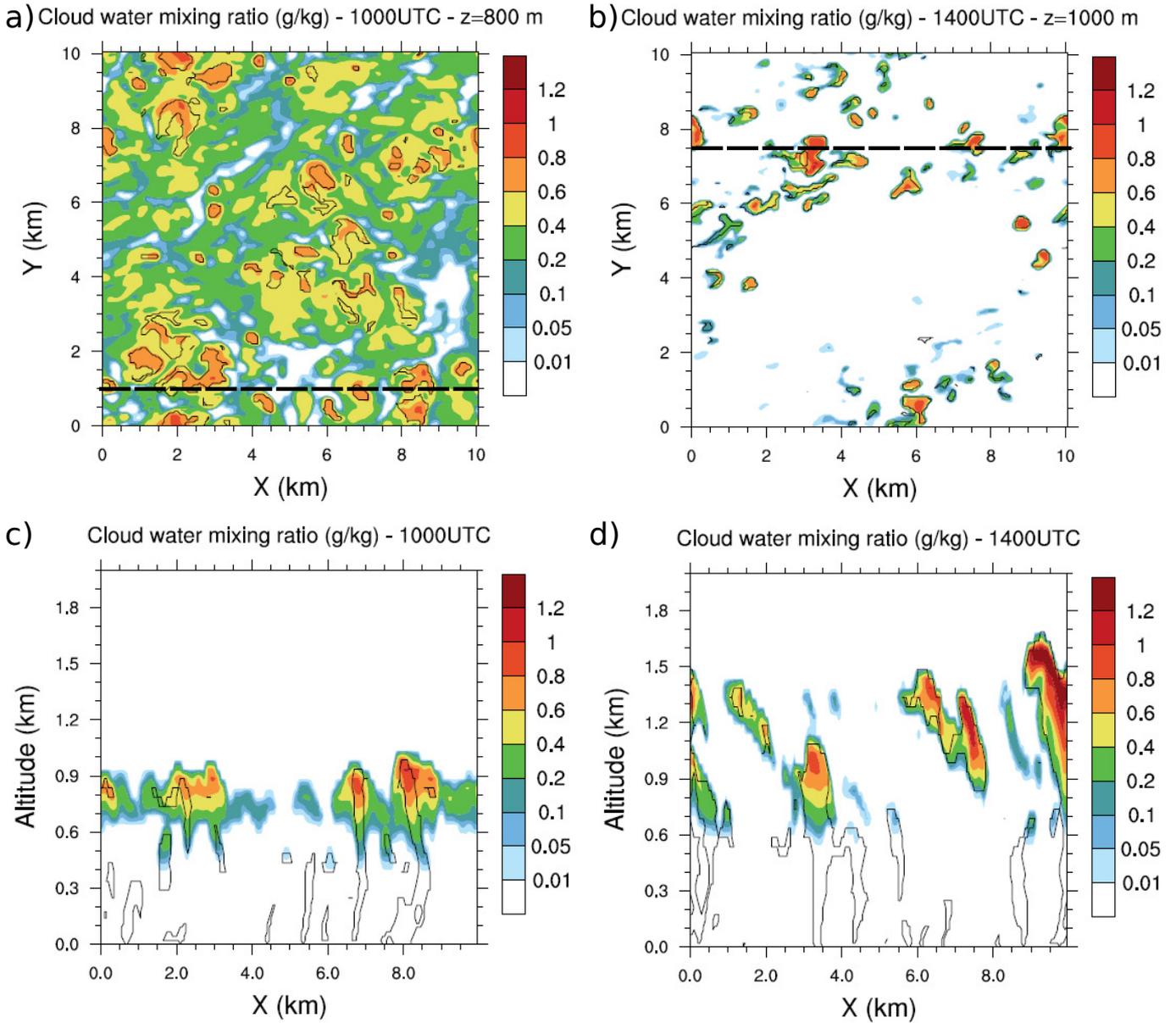
Species	Initial mixing ratio	Species	Initial mixing ratio
O <sub>3</sub>	21.19 ppb (2)	HO <sub>2</sub>	2.48 ppt (1)
OH	0.07 ppt (1)	NO	55.25 ppt (2)
CO	149.23 ppb (3)	HCHO	747.47 ppt (3)
ALD2	896.82 ppt (3)	PAN2	35.70 ppt (3)
ALKL	282.90 ppt (3)	ALKM	3.67 ppt (3)
ALKH	0.60 ppt (3)	ETHE	277.12 ppt (3)
OLEL	104.71 ppt (3)	OLEH	0.94 ppt (3)
ISOP	1.23 ppb (3)	AROH	53.29 ppt (3)
AROL	14.11 ppt (3)	AROO	4.66 ppt (3)
ARAC+	0.69 ppt (3)	ARAL	1.98 ppt (3)
MEOH	564.54 ppt (3)	KETL	72.69 ppt (3)
MVK	537.74 ppt (3)	MCR	268.87 ppt (3)

**Table 2.** Emissions values for the biogenic and the anthropogenic cases, in  $\text{kg.m}^2.\text{s}^{-1}$ . For compounds in bold character, Gaussian shape emissions have been prescribed and only the maximum value is indicated here. Please see text for details.

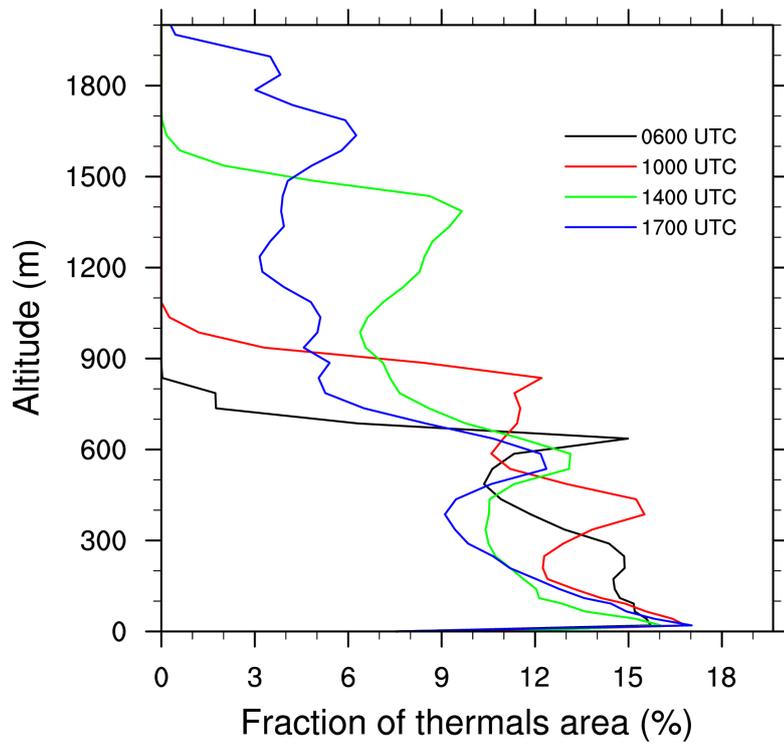
Chemical species	Molar mass ( $\text{g.mol}^{-1}$ )	Biogenic patch emissions ( $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )	Anthropogenic patch emissions ( $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )
NO	30	$2.23 * 10^{-11}$	$5.68 * 10^{-10}$
NO <sub>2</sub>	46	-	$2.44 * 10^{-10}$
CO	28	$2.13 * 10^{-11}$	$2.43 * 10^{-08}$
ETHE	28	$7.72 * 10^{-12}$	$8.06 * 10^{-10}$
OLEL	70	$3.26 * 10^{-12}$	$8.68 * 10^{-10}$
OLEH	126	$4.20 * 10^{-14}$	$1.91 * 10^{-11}$
ALKL	72	$2.72 * 10^{-14}$	$3.92 * 10^{-10}$
ALKM	128	$6.13 * 10^{-15}$	$1.31 * 10^{-10}$
ALKH	226	$8.76 * 10^{-16}$	$2.16 * 10^{-11}$
AROH	134	$2.75 * 10^{-13}$	$2.95 * 10^{-10}$
AROL	120	-	$1.98 * 10^{-10}$
AROO	122	-	$8.94 * 10^{-11}$
ARAC+	136	-	$1.32 * 10^{-11}$
ARAL	120	-	$3.81 * 10^{-11}$
ALD2	86	$2.99 * 10^{-12}$	$2.41 * 10^{-10}$
HCHO	30	$8.32 * 10^{-13}$	$8.39 * 10^{-11}$
ACID	74	-	$1.12 * 10^{-10}$
ORA1	46	$6.24 * 10^{-13}$	$5.75 * 10^{-10}$
ORA2	60	$6.24 * 10^{-13}$	$6.01 * 10^{-10}$
KETL	86	$6.80 * 10^{-13}$	$8.04 * 10^{-12}$
KETH	114	$2.51 * 10^{-14}$	$4.14 * 10^{-13}$
MEOH	32	$3.61 * 10^{-11}$	$2.64 * 10^{-11}$
ETOH	46	$2.15 * 10^{-12}$	$2.95 * 10^{-10}$
ALCH	102	-	$1.45 * 10^{-10}$
ISOP	68	$2.76 * 10^{-10}$	-
BIOL	154	$3.29 * 10^{-11}$	-
BIOH	88	$4.94 * 10^{-11}$	-
SO <sub>2</sub>	64	-	$1.60 * 10^{-10}$
NH <sub>3</sub>	17	-	$6.02 * 10^{-11}$
MTBE	88	-	$2.30 * 10^{-10}$



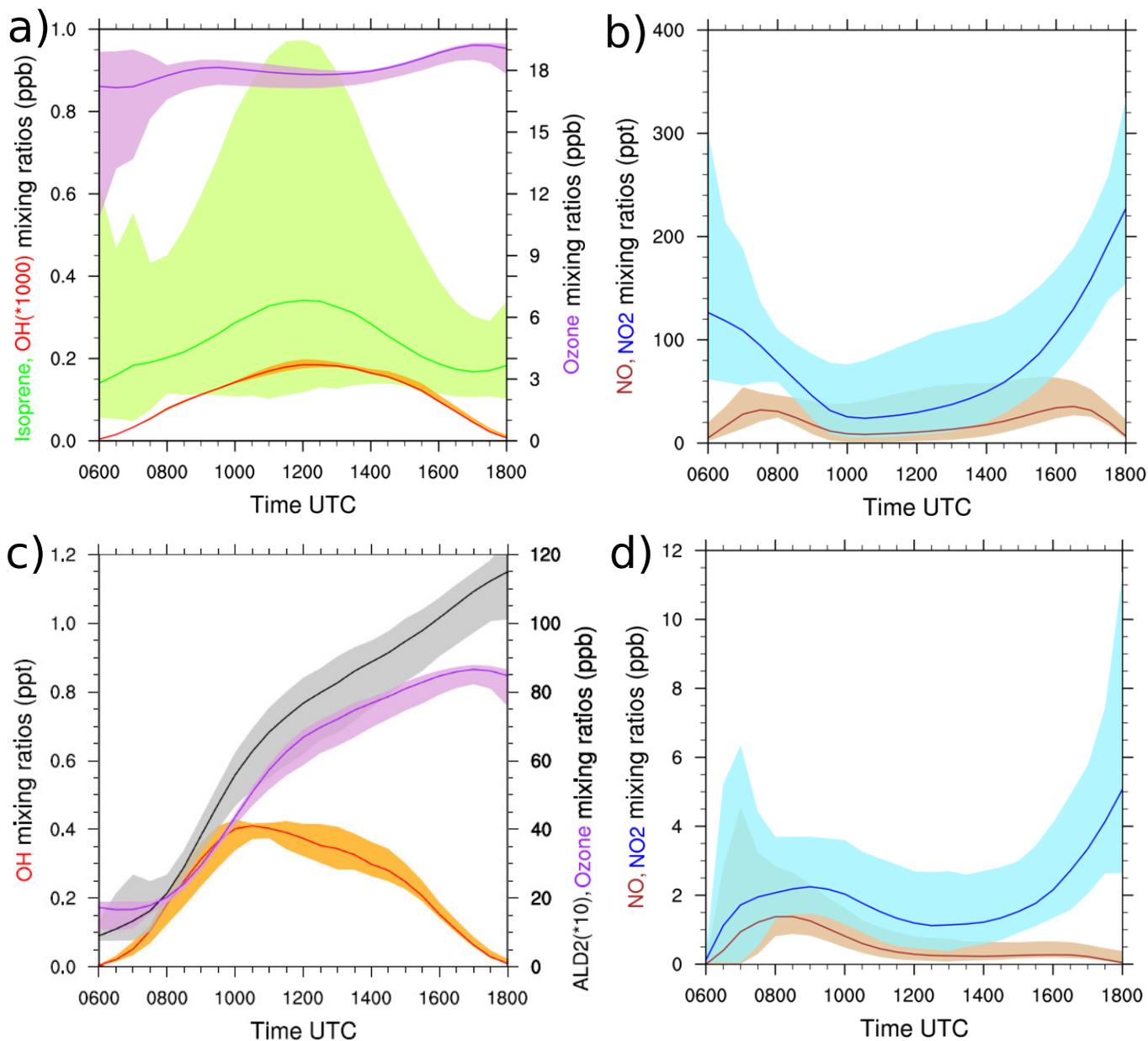
**Figure 1.** (a) Boundary layer height diurnal evolution computed from the bulk-Richardson method (red), the tracer method (blue) and composite values of boundary layer height for the sOP-2 period (08/01/06-08/15/06) inspired of Gounou et al. (2012) (black dots). (b) Potential temperature vertical profiles at 0600 (black), 1000 (red), 1400 (green) and 1700 UTC (blue)



**Figure 2.** (a) Cloud water mixing ratio horizontal cross-sections at 1000 UTC and 800m height and (b) at 1400 UTC and 1000m height . Black dashed lines represent the vertical cross-sections at (c) 1000 UTC and  $y=1\text{km}$  and at (d) 1400 UTC and  $y=7.5\text{km}$ . Black isolines denote thermals identified by the conditional sampling method.



**Figure 3.** Vertical profiles of the fraction occupied by thermals at 0600 (black), 1000 (red), 1400 (green) and 1700 UTC (blue).



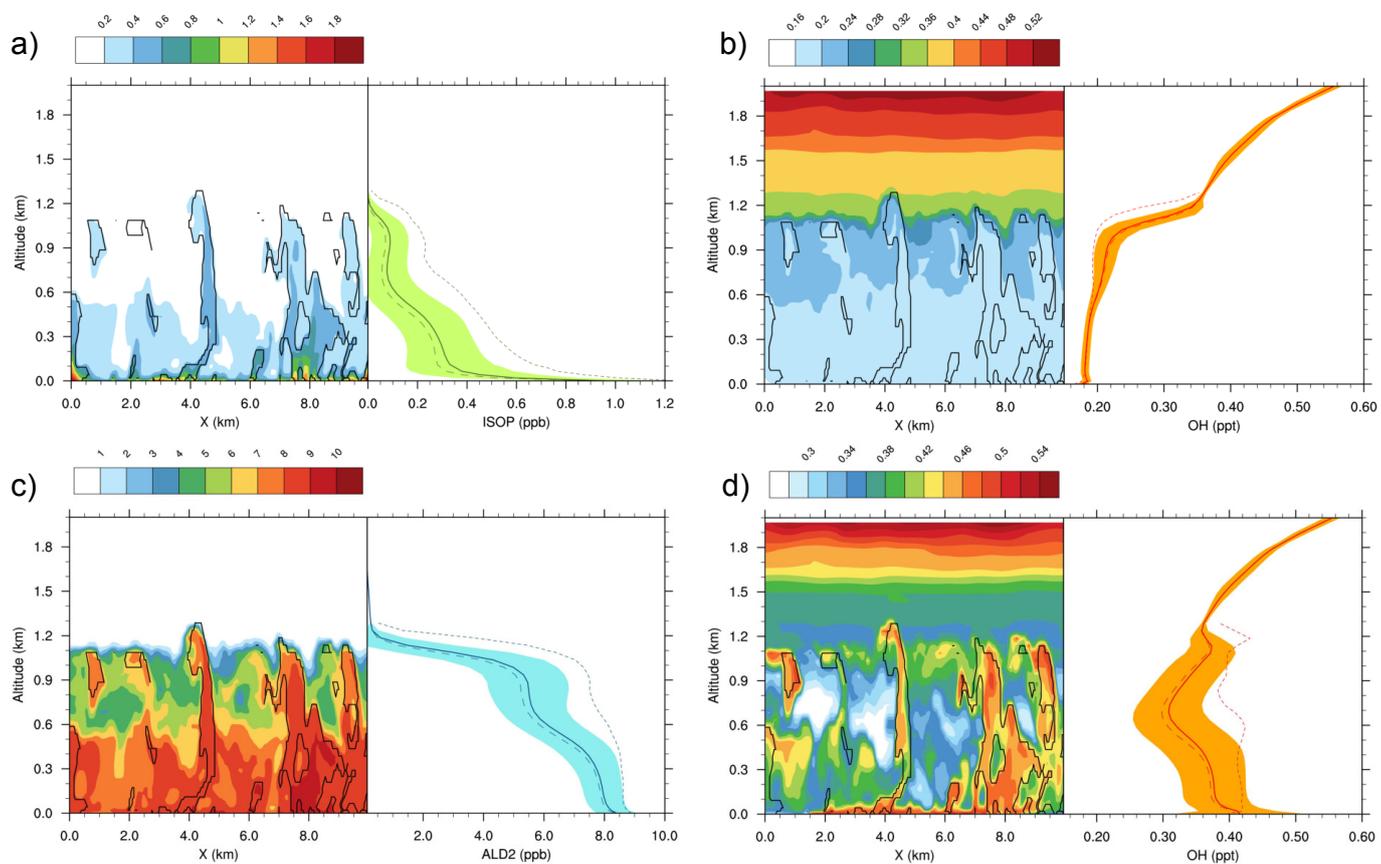
**Figure 4.** (a)-(b) LES simulated diurnal cycles for isoprene (green), OH (red), ozone (purple), NO (brown), NO<sub>2</sub> (blue), (c)-(d) ALD2 (grey), OH (red), ozone (purple), NO (brown) and NO<sub>2</sub> (blue). (a)-(b) corresponds to the biogenic environment, (c)-(d) to the anthropogenic environment. The shaded areas denotes the minimum and the maximum of mean vertical profiles between the surface and 600m height, and the colored lines correspond to the average of these profiles

**Table 3.** Measurements collected during the AMMA campaign over forested area (upper part) and over cities (lower part). The last column corresponds to the concerned period.

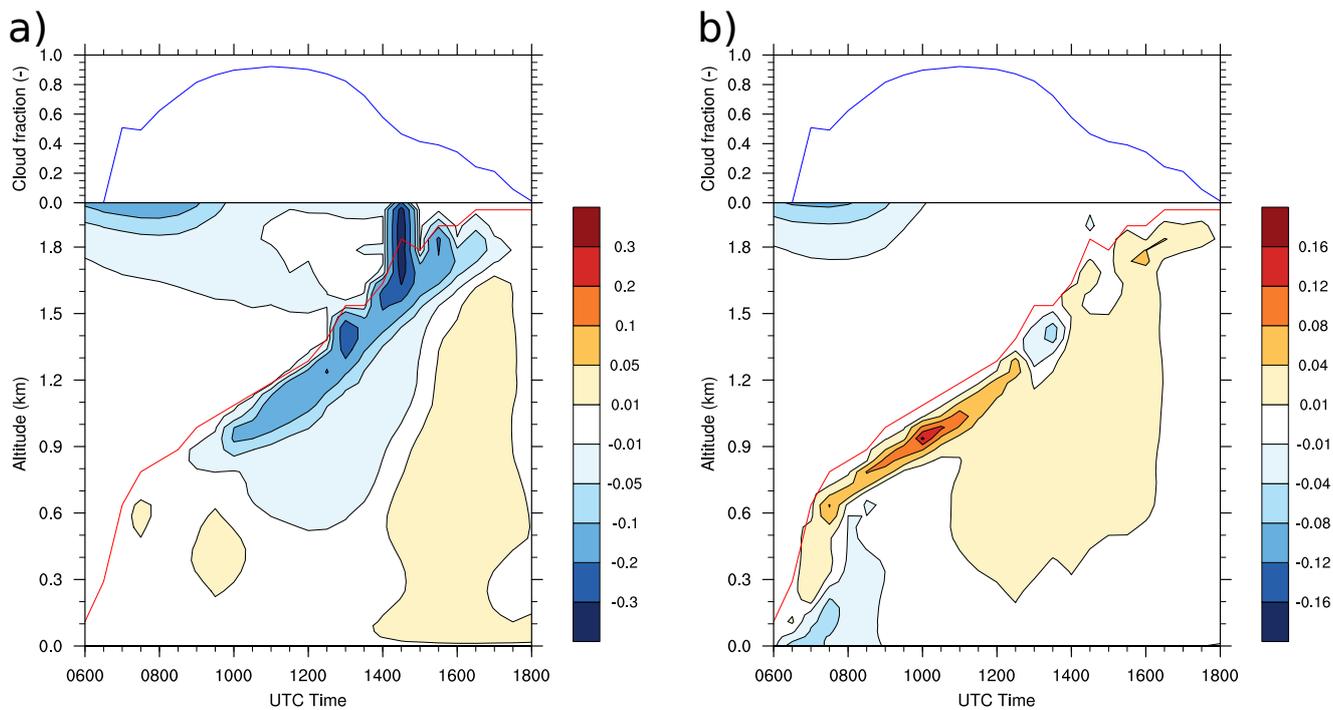
Species	Mixing ratio	Altitude	Location	References	Comments
O <sub>3</sub>	24 ppbv	500 m	10°N	Commane et al. (2010)	1340 UTC - 17/08
	25 ppbv	<900 hPa	10°N	Reeves et al. (2010)	Median value (20/07 - 21/08)
	25-30 ppbv	300 - 1700 m	12-13°N	Borbon et al. (2012)	0800 -1800 UTC
	22 ppbv	<700 m	7.2-13.1°N	Murphy et al. (2010)	Mean value (17/07 - 17/08)
Isoprene	1.2 ppbv	<700 m	10°N	Ferreira et al. (2010)	1345 UTC - 17/08
	0.604 ppbv	<700 m	7.2-13.1°N	Murphy et al. (2010)	Mean value (17/07 - 17/08)
	1 - 1.5 ppbv	400 -1450 m	10°N		1200 UTC - 17/08
	0.2-1.5 ppbv	Surface	9.42°N;1,44°E	Saxton et al. (2007)	Composite diurnal cycle (07/06 - 13/06)
OH	0.05 - 0.15 pptv	500 m	10°N	Commane et al. (2010)	1345 UTC - 17/08
NO <sub>x</sub>	0.2 ppbv	<900 hPa	10°N	Reeves et al. (2010)	Median value (20/07 - 21/08)
	0.1 ppbv	<700 m	9°N	Delon et al. (2010)	Mean value (05/08 - 17/08)
O <sub>3</sub>	40 ppbv	<2km	Cotonou	Ancellet et al. (2009)	08/19 p.m. flight
	24-30 ppbv	0-2 km	Cotonou	Thouret et al. (2009)	Mean value (August 2006)
	26 ppbv	<700m	Lagos	Murphy et al. (2010)	B229 flight - Mean value (17/07 - 17/08)
	31 ppbv		Niamey		
NO <sub>x</sub>	1 ppbv	<2km	Cotonou	Ancellet et al. (2009)	08/19 p.m. flight
OH	0-0.5 pptv	500m	Lagos	Commane et al. (2010)	B229 flight

**Table 4.** Simulated Damkhöler number of chemical species averaged from the surface to 0.6 km at 1200 UTC for the two cases calculated with  $\tau_{turb} \approx 20$  mn.

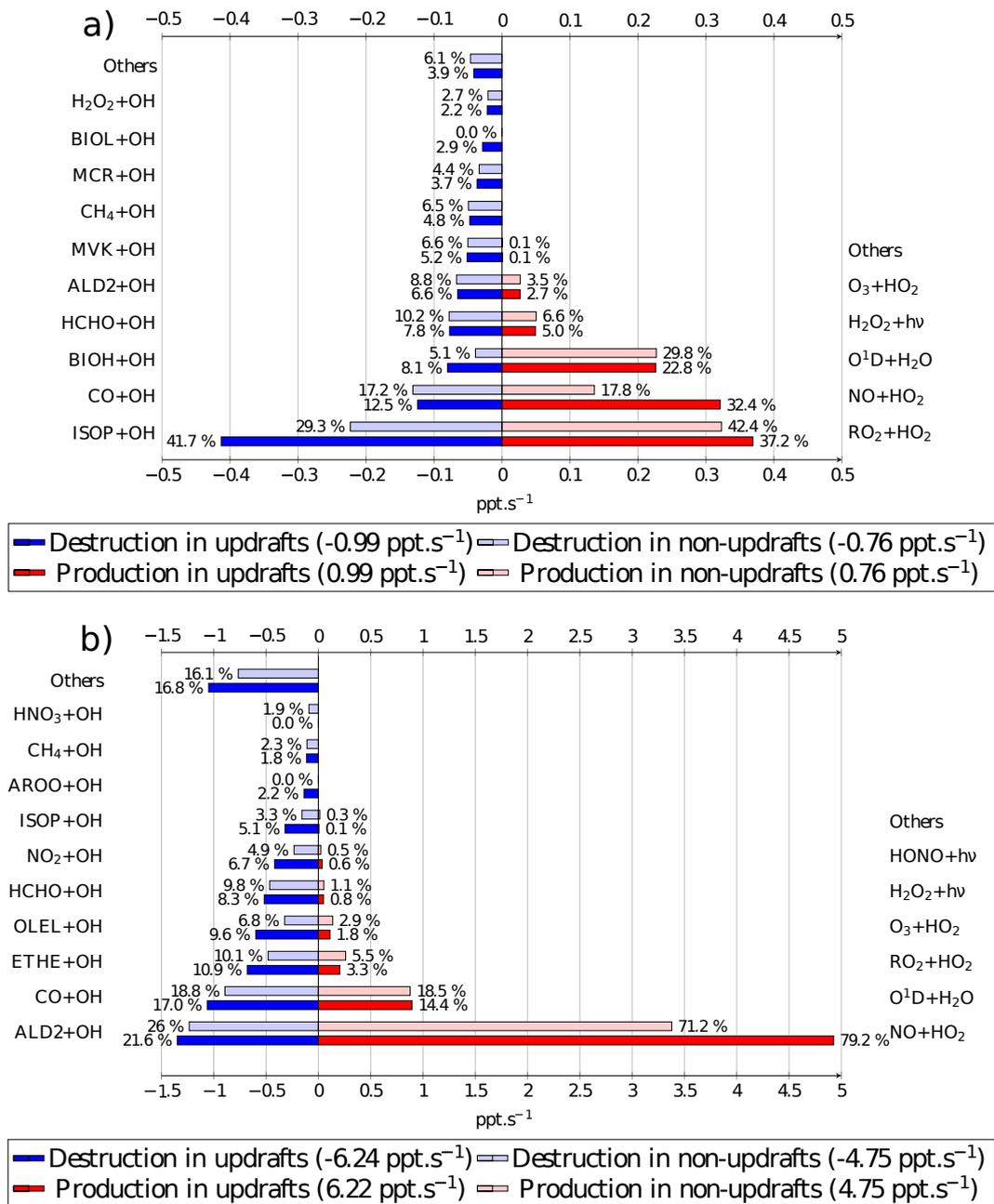
	Damkhöler number (unitless)	
	Biogenic case	Anthropogenic case
OH	4402.7	12002.5
HO <sub>2</sub>	50.4	137.5
ISOP	0.54	1.08
O <sub>3</sub>	0.66	0.79
NO	80.2	81.0
NO <sub>2</sub>	24.3	17.9
ALD2	0.086	0.17



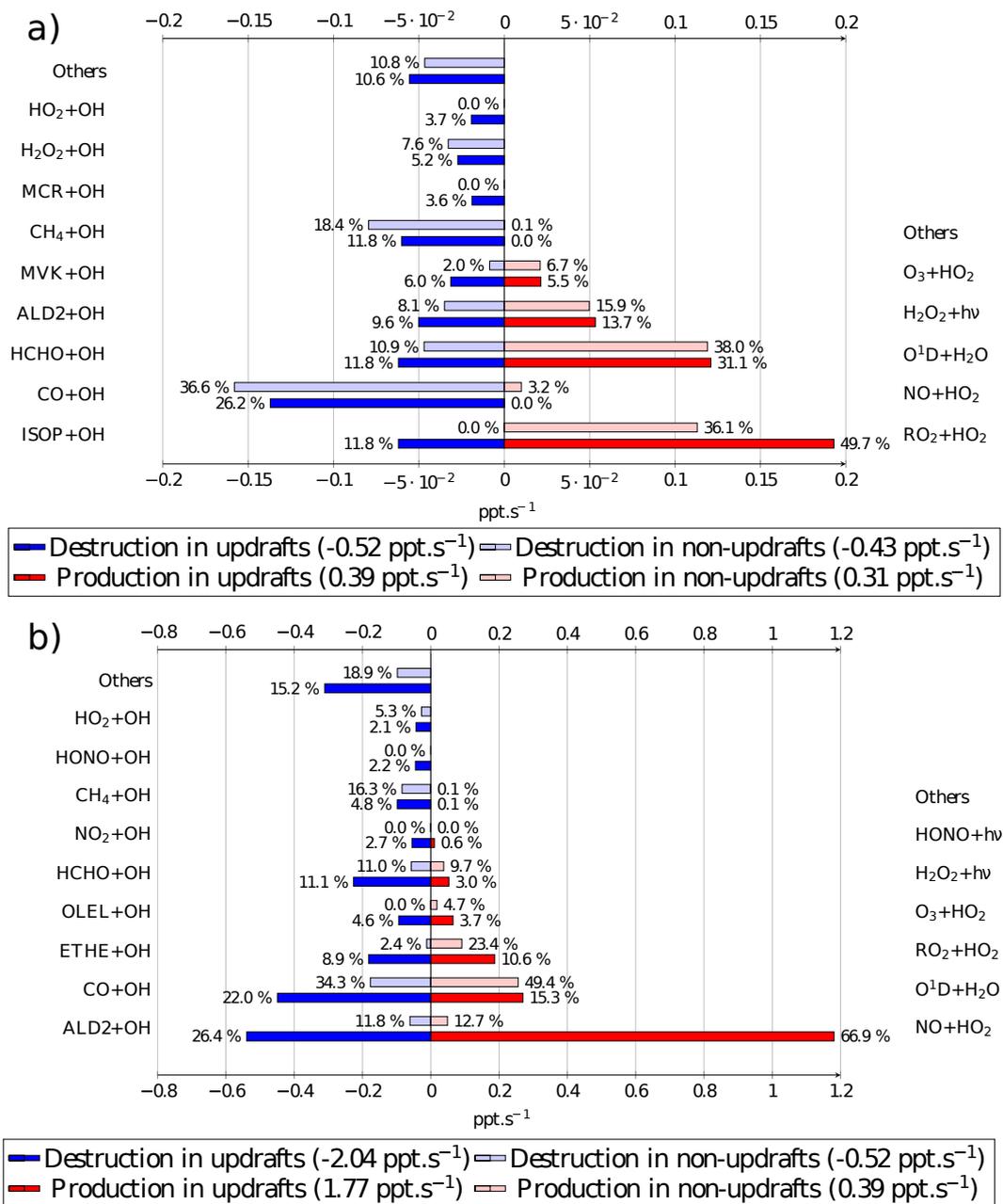
**Figure 5.** (a) Isoprene (ppb) and (b) OH radical (ppt) mixing ratios for the biogenic case at 1200 UTC. (c) ALD2 (ppb) and (d) OH radical (ppt) mixing ratios for the anthropogenic case at the same time. Black isolines denote thermals identified by the conditional sampling method. For each figure, the left part consists in vertical cross section at the middle of the domain ( $y = 5\text{km}$ ). In the right part of each panel, the shaded areas denote two times the standard deviation at a given altitude and the line represents the horizontal average over the domain. The dashed line correspond to the average in the environment and the dotted lines inside thermals.



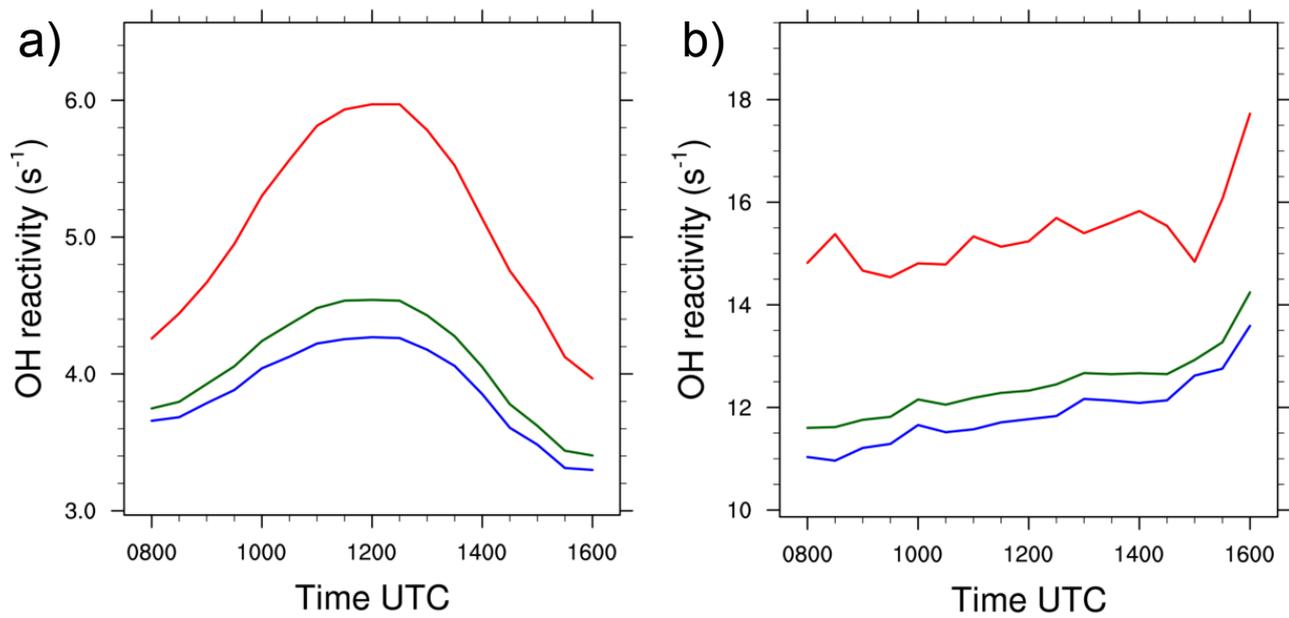
**Figure 6.** (a) Diurnal evolution of the segregation coefficient for isoprene and OH in the biogenic case and (b) for ALD2 and OH in the anthropogenic case. The red line represents the boundary layer height as determined by the tracer approach.



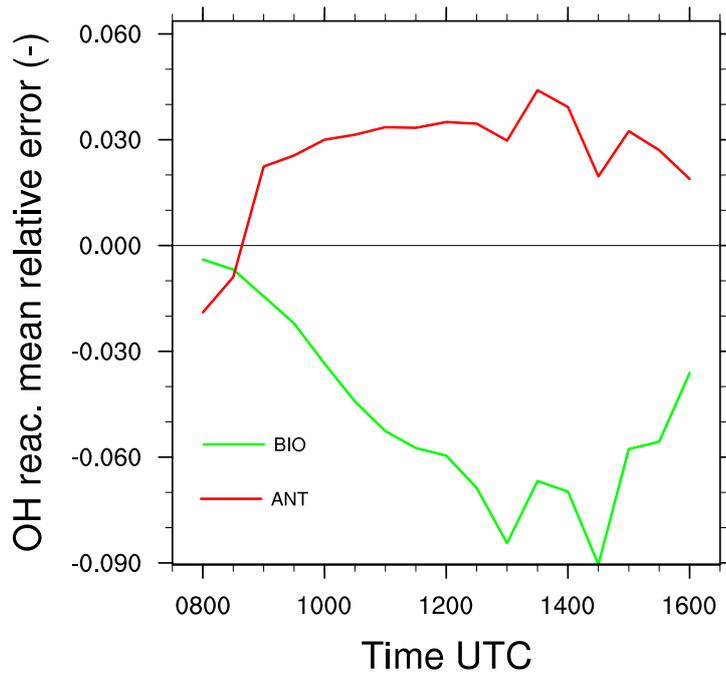
**Figure 7.** OH radical chemical budget at 1200 UTC averaged at 20 m for the biogenic (a) and the anthropogenic case (b). Source terms are in red for updrafts and pale red for non-updrafts. Destruction terms are in blue for updrafts and pale blue for non-updrafts. The bar lengths determine the absolute values and the relative contributions for destruction and production are given by the percentage near each bar. Number between parenthesis in the legend box are the OH production and destruction rates in updrafts and in non-updrafts. Chemical names correspond to name given in the ReLACS 3 mechanism.



**Figure 8.** Same as figure 7 for the height of 1200m.



**Figure 9.** (a) OH reactivity (s<sup>-1</sup>) in thermals (red), domain averaged (green) and in non-thermals region (blue) averaged at  $z = 20$  m for the biogenic and (b) the anthropogenic case.



**Figure 10.** Mean relative error  $E_{R_{OH}}$  made on the OH reactivity by neglecting turbulent motions for the biogenic case (green) and the anthropogenic case (red).