Développement et validation du modèle de chimie-transport



Laurent MENUT
Robert VAUTARD
Jean ROUX
Cécile HONORÉ

Rapport Final

Septembre 2000

Contrat 172/1K7720/IMA337

Table des matières

Introduction **7**
Liste des symboles et acronymes . . . 8

POLLUTO: Documentation scientifique *9*

1 POLLUTO: Modèle direct **9**
1.1 Introduction . . . 9
1.2 Principe général . . . 9
1.3 Conditions initiales . . . 9
1.4 Conditions aux limites . . . 10
1.4.1 Transport . . . 10
1.4.2 Chimie . . . 10
1.5 Emissions surfaciques . . . 11
1.5.1 Emissions AIRQUAL . . . 11
1.5.2 Emissions GENEMIS . . . 12
1.6 Transport . . . 12
1.7 Diffusion verticale . . . 14
1.8 Chimie . . . 14
1.8.1 Principe général . . . 14
1.8.2 Productions et pertes . . . 15
1.8.3 QSSA . . . 15
1.8.4 Formulation QSSA "mid-point" . . . 15
1.8.5 TwoStep . . . 16
1.9 Mécanismes chimiques . . . 16
1.9.1 MELCHIOR et MoCA . . . 16
1.9.2 Adaptations pour MoCA . . . 17
1.9.3 Taux de réactions pour MoCA . . . 19
1.9.4 Taux de photolyse MoCA . . . 20
1.10 Dépôt sec . . . 20
1.10.1 Résistance aérodynamique r_a . . . 21
1.10.2 Résistance de surface r_b . . . 21
1.10.3 Résistance de canopée r_c . . . 21

2 POLLUTO: Modèle adjoint **23**
2.1 Introduction . . . 23
2.2 Algorithmie . . . 23
2.2.1 Sensibilité . . . 23
2.2.2 Modélisation inverse . . . 24
2.2.3 Assimilation de données . . . 25
2.3 Développement . . . 26

POLLUTO: Documentation informatique *27*

3 POLLUTO: Gestion des entrées/sorties **27**
3.1 Introduction . . . 27
3.2 Azur2Polluto . . . 27
3.2.1 Météorologie . . . 27
3.2.2 MERCURE . . . 27
3.2.3 Définition des variables . . . 28
3.2.4 Organigramme . . . 28
3.3 Ecmwf2Pol . . . 30
3.3.1 Diffusivité turbulente . . . 30
3.3.2 Organigramme de *Ecmwf2Pol* . . . 32
3.4 Emis2Polluto . . . 32
3.4.1 Présentation . . . 32
3.5 Gestion graphique des résultats . . . 32
3.5.1 Gestionnaire graphique sous IDL . . . 33
3.5.2 Le gestionnaire graphique *Pol2fig* . . . 33

4 POLLUTO: Structure informatique **35**
4.1 Questions/Réponses . . . 35
4.2 Organigramme simplifié . . . 36
4.3 Nomenclature des fichiers d'entrée . . . 36
4.3.1 Quelques choix . . . 36
4.3.2 Fichier de paramètres . . . 36
4.3.3 Le domaine de calcul . . . 38
4.3.4 La chimie . . . 38
4.3.5 Météorologie 2D . . . 39
4.3.6 Météorologie 3D . . . 40
4.3.7 Unités météorologiques . . . 40
4.3.8 Mesures de polluants pour la modélisation inverse . . . 40
4.4 Nomenclature des fichiers de sortie . . . 41
4.5 Organigrammes complets . . . 41
4.5.1 Initialisation . . . 41
4.5.2 Simulation directe . . . 42
4.5.3 Simulation adjointe . . . 42
4.5.4 Modélisation inverse . . . 42
4.6 Glossaire des routines . . . 42
4.7 Organigrammes . . . 44
4.7.1 Initialisation . . . 44
4.7.2 Simulation directe . . . 44
4.7.3 Simulation adjointe . . . 45
4.7.4 Modélisation inverse . . . 46

5 POLLUTO: Cas-tests de validation **47**
5.1 9 au 12 Octobre 1995 . . . 47
5.1.1 Mesures AIRPARIF . . . 47
5.1.2 Données ECMWF . . . 48
5.1.3 Simulation directe . . . 49
5.1.4 Conclusion . . . 51
5.2 Septembre 1997 . . . 52
5.2.1 Météorologie . . . 52
5.2.2 Simulation directe . . . 53
5.2.3 Étude de sensibilité . . . 54
5.2.4 Conclusion . . . 57

5.3 Juillet 1994 et Août 1997 - Etude de sensibilité (Article JGR) . . . 59
5.4 Modélisation inverse pour l'estimation des émissions . . . 83
5.4.1 Rappel sur les épisodes . . . 83
5.4.2 Comparaisons mesures / modèle . . . 83
5.4.3 Méthodologie et limitations . . . 84
5.4.4 Résultats . . . 85
5.4.5 Conclusion . . . 88
5.4.6 Perspectives . . . 88
5.5 ESQUIF POI2 - Août 1998 . . . 90
5.5.1 Météorologie synoptique . . . 90
5.5.2 Météorologie locale . . . 90
5.5.3 Résultats de simulation directe . . . 91
5.5.4 Résultats de simulation adjointe . . . 91
5.5.5 Etude de scénario . . . 97

Conclusion et perspectives **101**

A Le mécanisme chimique MoCA2.0 **107**
A.1 Correspondance espèces modèles / espèces vraies . . . 107
A.2 Taux de photolyse . . . 115

B Le modèle CHIMERE de l'IPSL **117**
B.1 Présentation du modèle . . . 117
B.2 Géométrie . . . 117
B.3 Le problème de transport et chimie à résoudre . . . 118
B.4 Le mécanisme chimique MELCHIOR . . . 118
B.5 Gestion du temps . . . 119
B.6 Le transport . . . 120
B.7 Advection continentale . . . 121
B.8 Les émissions . . . 121
B.9 Entraînement . . . 121
B.10 Le mélange turbulent . . . 121

C Glossaire **123**
C.1 Variables de la CLA . . . 123
C.1.1 Température potentielle . . . 123
C.1.2 Productions turbulentes . . . 123
C.1.3 Echelles . . . 123
C.2 assimilation de données . . . 124
C.2.1 Variables aléatoires . . . 124
C.2.2 Interpolation optimale . . . 125
C.2.3 Equivalence interpolation Optimale & assimilation Variationnelle . . . 126
C.2.4 Filtre de Kalman . . . 127

Publications et conférences **129**
C.3 Interactions dynamiques sur la région Parisienne pendant la campagne ECLAP . . . 130
C.4 Atelier de modélisation de l'atmosphère . . . 150
C.5 Article ESQUIF - Annales Geophysicae . . . 154
C.6 Article Environmental Modeling and Software . . . 169

Index *177*
Liste des Figures . . . 177
Liste des Tables . . . 179

Introduction

Ce document constitue le rapport final du contrat de collaboration entre Electricité de France et le Laboratoire de Météorologie Dynamique. L'objectif de ce contrat pluri-annuel (1998-2000) a été de **développer un modèle de simulation simplifié de la qualité de l'air en région Parisienne**. Ce modèle a été nommé POLLUTO.

POLLUTO est un modèle de **chimie-transport**: des espèces chimiques évoluent en fonction du temps et de l'espace en fonction d'autres paramètres. Ces espèces vont être modifiées par la chimie atmosphérique via un mécanisme les reliant entre elles, les couplant à la météorologie. Elles vont aussi être transportées, diffusées, émises ou déposées. Pour cela, le modèle nécessite des forcages qu'il ne calcule pas: la météorologie (température, humidité, processus turbulents), le type de sol (pour le dépôt sec), les émissions à la surface.

L'évolution de ces espèces chimiques étant très dépendante de ces paramètres, cette dépendance étant non-linéaire et donc difficile à quantifier, POLLUTO doit répondre aux contraintes suivantes:

- pouvoir tester aisément un certain nombre de paramétrisations.
- pouvoir effectuer rapidement un certain nombre d'études de sensibilité

Electricité de France ayant, depuis quelques années, développé la chaine de modélisation A_3UR, l'intérêt de POLLUTO est d'être le plus adhérent possible à cette chaine. D'une part sur les paramétrisations employées (pour comparaisons), mais aussi sur les données d'entrée utilisées (notamment la météorologie générée avec le modèle méso-échelle MERCURE.). Ainsi, les études effectuées avec POLLUTO doivent permettre de renseigner A_3UR sur ses paramètres les plus incertains.

POLLUTO est donc à même d'effectuer, au minimum, les mêmes types de simulations que A_3UR. Au minimum, car l'intérêt du développement d'un nouveau modèle est de pouvoir en faire plus. Ainsi, les contraintes d'études de sensibilité et de renseignements des paramètres incertains nous ont conduit à développer le **modèle adjoint** de POLLUTO, qui permet de calculer les gradients des variables du modèle par rapport à ses paramètres ou ses conditions initiales. En parallèle, des outils de pré- et post-processing ont été développés: en amont d'une simulation, le modèle doit disposer de données météorologiques, d'un mécanisme chimique, d'émissions surfaciques; à la suite d'une simulation, le modèle doit disposer d'un outil simple, pratique et rapide pour visualiser tous types de résultats.

Le but de ce document reste, avant tout, de fournir une documentation la plus complète possible, à la fois informatique et scientifique:

- Informatique, permettant à tout utilisateur du modèle de connaitre son architecture, ses capacités et ses options; à tout développeur d'intervenir rapidement dans le code,
- Scientifique en reprenant en détail toutes les paramétrisations employées, que ce soit pour la dynamique, la chimie et les émissions.

Enfin, contrainte supplémentaire, ce modèle doit pouvoir être implémenté informatiquement sur une station de travail, sans demander de ressources importantes en puissance de calcul et en mémoire.

Développer un modèle, c'est aussi et surtout le valider. Que ce soit en simulation directe ou adjointe, de nombreux cas-tests ont été réalisés. Ceux présentés ici correspondent à des cas réels de pollution atmosphérique observée en région Parisienne.

Enfin, les Annexes reprennent plus en détail des paramètres ou données utilisées pour les simulations, un glossaire et un index pour les notions et termes les plus employés.

Laurent Menut

Symboles et acronymes

De nombreux symboles et acronymes sont utilisés dans ce document. Pour une lecture plus facile, nous reprenons ici les plus couramment utilisés:

- AIRQUAL ..... module intégrateur de transport réactif du modèle AZUR
- ARPEGE ..... Modèle de circulation générale de METEO-FRANCE
- AZUR ..... Modèle tridimensionnel de simulation de la qualité de l'air, développé par EDF, IFP et LISA.
- CEPMMT (ou ECMWF) ..... Centre Européen de Prévision Météorologique à Moyen Terme, Reading, UK.
- CHIMERE ..... Modèle de simulation et de prévision de la qualité de l'air (LMD et SA).
- CLA ..... Couche limite atmosphérique
- COV ..... Composés organiques volatils
- GENEMIS ..... Programme Européen d'inventaire d'émissions surfaciques
- IDL ..... Logiciel graphique sous licence
- IFP ..... Institut Francais du Pétrole
- IPSL ..... Institut Pierre-Simon Laplace, regroupant le LMD, SA, LSCE, CETP, LODYC
- LISA ..... Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques
- LMD ..... Laboratoire de Météorologie Dynamique
- MELCHIOR ..... Modèle trajectographique-chimique a l'échelle continentale
- MERCURE ..... Module météorologique du modle AZUR
- METEO-FRANCE ..... Centre national de prévision météorologique
- MIEL ..... Module d'émissions du modèle AZUR
- MOCA ..... Module chimique du modèle AZUR
- MOZAIC ..... Programme européen de mesure de l'ozone et de la vapeur d'eau par des avions commerciaux
- QSSA ..... Solveur de systèmes différentiels raides
- POI ..... Période d'observation intensive
- PRIMEQUAL ..... Programme de recherche sur la qualité de l'air du Ministère de l'Environnement
- SA ..... Service d'Aéronomie
- TwoStep ..... Solveur de systèmes différentiels raides
- xmgr ..... Logiciel graphique du domaine public

Chapitre 1

POLLUTO: Modèle direct

1.1 Introduction

Les buts principaux de POLLUTO sont:

- la simulation de la pollution atmosphérique en milieu urbain, et ce, avec un faible coût informatique.
- Les études de sensibilité par modélisation adjointe sur la majeure partie des paramètres sensibles à la chimie atmosphérique urbaine.

Ce modèle est complémentaire de la chaine de modélisation A_3UR. Les deux modèles peuvent utiliser les mêmes données d'entrée et sont ainsi directement comparables (figure 1.2).

1.2 Principe général

POLLUTO est un modèle de chimie transport: Il simule l'évolution spatio-temporelle de concentrations chimiques à partir de données d'entrée, constituées de la météorologie, de sources (comme les émissions) et puits (comme le dépôt). Ce modèle a été défini pour effectuer des simulations à méso-échelle (domaine de 10 à 200km de coté) à des échelles de temps de l'ordre de l'heure.
POLLUTO résout l'équation de conservation de la masse de chaque espèce chimique tel que:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla.(cV) = A - B$$

La variable principale est une concentration chimique c, qui va évoluer au cours de la simulation. A chaque pas de temps, une nouvelle valeur de c est calculée. Le nombre de concentrations correspond au nombre d'espèces chimiques actives, multiplié par le nombre de mailles du modèle. Dans l'équation B.3, V est le vent horizontal, A le flux productif et B le flux destructif. Exprimé sous forme de 'produits' et 'pertes', le modèle calcule ces grandeurs à chaque pas de temps chimique pour chacune des concentrations des espèces actives du modèle. On recense les grandeurs calculées dans le tableau 1.1. On note que les émissions ne peuvent être qu'un terme source (uniquement dans la première maille verticale, et pour certaines espèces modèles), et que le terme de dépot sec ne peut être qu'un terme de puit (uniquement pour les espèces modèles pour lesquelles une vitesse de dépôt a été explicitement spécifiée). Nous allons maintenant détailler l'action de chacun de ces processus sur la concentration à calculer.

Variable	Produit	Perte
Advection	P_{adv}	L_{adv}
Diffusion	P_{diff}	L_{diff}
Chimie	P_{chim}	L_{chim}
Emissions	P_{Emis}	
Dépot sec		L_{drydep}

TAB. 1.1: *Bilan synthétique des variables calculées en terme de 'produits' et 'pertes'*

1.3 Conditions initiales

Les conditions initiales correspondent au début du calcul du modèle: les valeurs d'initialisation pour les concentrations en chaque maille du modèle. Ce type d'information peut-être issu de trois sources différentes:

- Par des mesures au sol (AIRPARIF)
- Par d'autres simulations numériques, donnant une première ébauche de la solution au premier pas de temps: mais on ne fait que reporter le problème.
- Par une estimation globale empirique: en fonction du type de maille simulée, les concentrations peuvent être uniquement approchées. On utilisera alors des mesures issues de campagne antérieures, sur des types d'environnements similaires à ce que l'on veut simuler.

Dans les trois cas, on considèrera alors qu'il doit y avoir une période d'adaptation du modèle. Ces trois sources d'informations sont, bien sûr, complémentaires

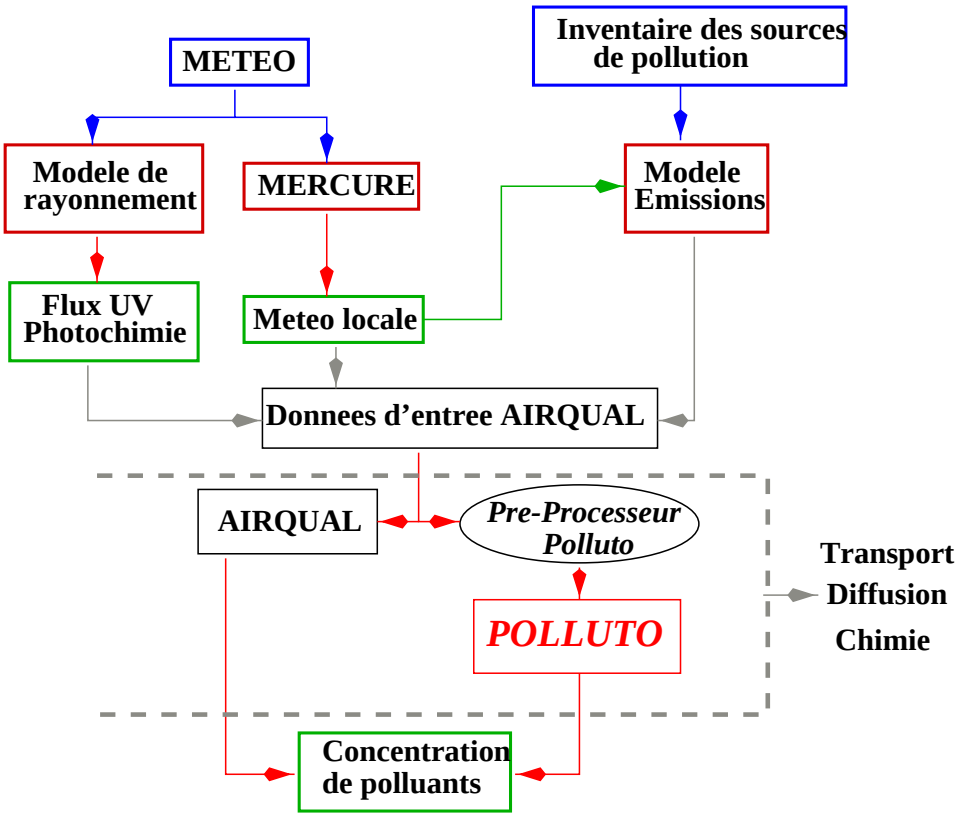


FIG. 1.1: *Insertion du modèle POLLUTO dans la chaine de modélisation A_3UR*

et peuvent être conjointement utilisées. La seule contrainte pratique pour la fabrication des champs initiaux est d'éviter de trop fort gradients au début du calcul, pour permettre au code de rapidement converger lors des premiers pas de temps. En pratique, l'utilisateur peut fabriquer des fichiers de concentrations, formattés comme les fichiers de données d'entrée. Ces fichiers serviront alors à initialiser le modèle. En cas d'absence, l'utilisateur peut aussi spécifier des valeurs constantes sur tout le domaine. Sinon, toutes les concentrations sont initialisées à une valeur arbitraire: il faut alors prévoir un temps de mise à l'équilibre des concentrations.

1.4 Conditions aux limites

1.4.1 Transport

On distingue les conditions aux limites pour:

- L'advection
- La diffusion

Pour l'advection, le problème de la connaissance des concentrations à l'extérieur du domaine de calcul est délicat. Pour la diffusion, les conditions aux limites consistent en une condition de gradient de flux nuls aux bords du domaine. La figure 1.2 représente le domaine d'application des conditions aux limites pendant le calcul. Au domaine (nx * ny * nz) est ajouté:

- Une maille de part et d'autre en x
- Une maille de part et d'autre en y
- Une maille au sommet du domaine en z

1.4.2 Chimie

A ce jour, cinq espèces peuvent être spécifiées en entrée du modèle comme contributions "amont": le monoxyde de carbone CO (valeur fixée à 100 ppb), le méthane CH_4 (valeur fixée à 1,8 ppm), le PAN, HCHO et l'ozone dont les valeurs sont données en fonction du temps. La non-prise en compte d'autres espèces est parce que:

- Leur temps de vie est largement inférieur à celui de la traversée d'une boite

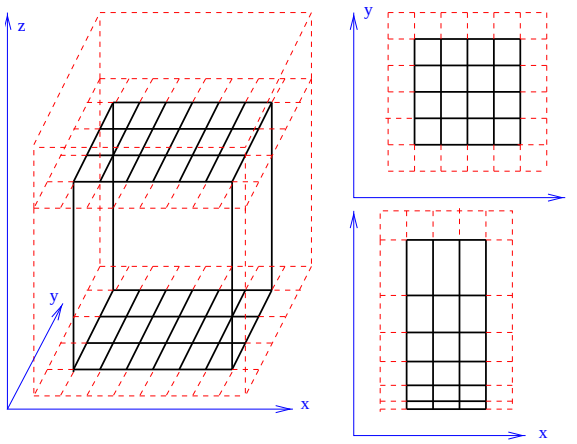


FIG. 1.2: *Représentation du domaine de calcul. En noir, le maillage où vont être effectuées toutes les opérations. En pointillées, les mailles supplémentaires servant de conditions aux limites, à la fois pour les concentrations importées dans le domaine et pour les champs météorologiques (notamment les flux de quantité de mouvement).*

- Les concentrations urbaines sont probablement très largement supérieures à des concentrations régionales.

On notera que la prise en compte des conditions aux limites chimiques dans POLLUTO est possible selon deux méthodes:

- En configuration totale: Comme indiqué sur la Figure 1.2, on ajoute autant de mailles autour du domaine qu'il y'en a pour le domaine de calcul. Les fichiers de conditions aux limites peuvent donc être très fins, car indiquant pour chaque maille la valeur d'une concentration, pouvant elle-même évoluer en temps.
- En configuration allégée: Pour des simulations demandant une faible place mémoire, il est évident que l'ajout de deux mailles de chaque côté sur tout le tour du domaine est un accroissement important du nombre de mailles de calcul. Cette sesonde option permet de ne prendre en compte que l'évolution d'une concentration pour chaque côté. On n'ajoute donc ainsi que 5 mailles au domaine (Ouest, Est, Sud, Nord et sommet du domaine).

1.5 Emissions surfaciques

La prise en compte des émissions dans un modèle de transport-réactif est, à la fois, l'un des points les plus importants et l'un des plus mal connus au niveau des données. Le résultat d'une simulation dépendra énormément de ces données: mais ces données sont elles-mêmes très délicates à réunir. On peut séparer ce type d'informations en deux classes:

- Les sources d'émissions ponctuelles
  La vocation de POLLUTO n'est pas de résoudre des problèmes liés aux émissions ponctuelles: le code ne prendra donc pas en compte des effets de panache à petite échelle, inférieure à la maille de calcul. Par contre, la prise en compte de concentrations importantes extérieures au domaine de calcul sera effectuée. Cela concerne les advections synoptiques, dont la contribution dans le calcul est non négligeable (comme une advection d'ozone). Ce type de données sera alors pris en compte dans le modèle comme un forcage aux conditions aux limites.
- Les sources d'émissions surfaciques
  Il est évident que les émissions surfaciques sont par contre indispensables: ces flux d'emissions alimentent les processus chimiques du modèle. Les émissions surfaciques sont lues par le modèle comme un terme source d'entrée. Ces données sont horaires, pour chaque maille, chaque type de jour de la semaine et pour toutes les espèces modèles (COV, CO, NO_x et SO_2). Quelle que soit la durée de la simulation, le modèle doit être renseigné en chaque maille et à chaque pas de temps sur les émissions surfaciques.

Les émissions sont lues avant toute simulation. Deux sources possibles d'émissions sont à notre disposition:

- Les émissions issues de préparations AIRQUAL
- Les émissions fabriquées à partir de la base européenne Génémis

1.5.1 Emissions AIRQUAL

Pour toute la période simulée, le code intègre une valeur horaire en terme de VOC et de NO_x. Cette valeur est donnée par secteur d'activité. On aura ainsi des données d'émissions pour les types de production / perte suivants:

- Automobiles à moteurs diesels (avec et sans pot catalytiques)
- Automobiles à moteurs essence (avec et sans pot catalytiques)
- Camions (avec et sans pot catalytiques)
- Motos
- Pertes par évaporation
- Productions biogéniques
- Productions industrielles
- Productions du domaine d'activité tertiaire

- Sources ponctuelles et stationnaires de NO_x
- Sources ponctuelles et biogéniques de NO_x

Ventilation pour chaque type de source

Avant intégration horaire, on ventile les émissions pour chaque type de source. Cette ventilation va permettre de retrouver les émissions des espèces modèles pour ces sources. Les fichiers fournissent des valeurs en [tonnes/km^2/h]. On ramène donc ces flux en [molecules/cm^2/s], système d'unité du modèle. Une seconde conversion est appliquée, utilisant N le nombre d'Avogadro et M_i la masse molaire de chaque espèce modèle i. On a donc le calcul, tel que:

$$E_{Modi} = E_{Global}.\frac{\alpha_i.N}{M_i}$$

avec E_{Global} les émissions de VOC et NO_x fournies au départ. Que ce soit pour la ventilation de VOC ou NO_x, les coefficients α_i ont la contrainte suivante:

$$\sum_{i=1}^{Nmod} \alpha_i = 1$$

avec $Nmod$ le nombre d'espèces modèles du mécanisme considéré. Cette contrainte ne s'applique que si l'on considère que le terme E_{Global} correspond à une mesure fine. Assez fine pour que l'on puisse considérer que 100 % de E_{Global} correspond à des émissions connues d'hydrocarbures qui vont effectivement réagir dans le modèle. En pratique, cela n'est pas le cas, et on a alors:

$$\sum_{i=1}^{Nmod} \alpha_i = \alpha_{\text{modele}}$$

où, dans ce cas, α_{modele} correspond à la quantité de E_{Global} qui sera réellement utilisée (car identifiable) dans le modèle, avec $\alpha_{\text{modele}} < 1$. Les Tableaux 1.2 et 1.3 présentent les ventilations des espèces modèles utilisées pour POLLUTO.

1.5.2 Emissions GENEMIS

Les émissions Genemis sont fournies sous forme de classes NAPAP. Ces classes sont désagrégées et réagrégées sous forme de classe MoCA. Cette procédure est exhaustivement reportée en Annexe.

Intégration des émissions dans le modèle

A chaque heure de la simulation, ces données sont délivrées pour chaque espèces modèle. Dans le cas d'AIRQUAL, les données sont différenciées maille par maille, heure par heure et la lecture se fait séquentiellement au fur et à mesure de la simulation. Principalement pour avoir une gestion robuste de l'adjoint et des simulations rapides, ce principe n'a pas été retenu pour POLLUTO. Les émissions sont globalement créees dans un fichier et lues globalement en début de simulation.

- Un fichier donnant les valeurs des espèces modèles émises en fonction de l'heure de la simulation, et par type de site
- Une matrice de correspondance maille du modèle / type de site

Ce principe économique en capacité informatique s'appliquera d'ailleurs à toutes les paramétrisations necéssitant d'être renseignées sur des types de sols (comme le dépôt sec).

Les émissions sont donc utilisées sous forme de terme productif, et réaffectées directement comme un gain pour les espèces modèles émises. Les émissions étant en molécules. cm^{-2}.s^{-1}, leur valeur est normalisé par la hauteur de la première maille (en cm). Les valeurs des émissions ne sont prises en compte que dans la première maille (quelle que soit sa hauteur), puisque la valeur de la diffusivité verticale est donnée à l'interface 1ère/2ème maille, et est prévue pour distribuer verticalement cette quantité.

1.6 Transport

Ce module de transport représente l'advection des concentrations chimiques sous l'effet du vent. Le transport est calculé sous forme de flux. Les données utilisées et issues du code MERCURE (après adaptation pour AIRQUAL) sont sous forme de flux de *quantité de mouvement*. Dans chaque maille du modèle, les flux sont décomposés par facettes verticales, c'est à dire correspondants aux plans (x=constante) et (y=constante). Le maillage étant régulier, on peut donc décomposer le transport sous forme de flux 'Ouest', 'Est', 'Nord' et 'Sud'. On utilise des flux de vitesse en divisant par la maille volumique de la 'facette' étudiée. La densité de l'air étant délivrée au centre des mailles, on restitue la valeur sur la facette par une moyenne simple. Par exemple, pour le flux de la *facette Ouest* de la *maille courante*, on applique:

$$\rho_{\text{Facette Ouest}} = \frac{\rho_{\text{Maille Ouest}} + \rho_{\text{Maille courante}}}{2}$$

Losrque que l'on est en bord de domaine, on applique par défaut, une condition de densité de l'air égale à celle de la maille courante (puisque les données d'entrée ne nous donne pas de valeurs *hors domaine*). On peut raisonnablement considérer, que pour des applications à relative petite échelle, et en terrain à faible relief, cette approximation est tout à fait valable.

Espèce	Divers	Tert.	Indus.	Evap.	Motos	Dies. n.c	Ess. n.c	Ess. c	Camions n.c
CH_4	0	0	0	0	0.5	3.02	13.25	5.32	3.02
C_2H_4	0	0.43	0.43	16.03	3.01	12.74	5.25	11.48	12.74
C_2H_6	0	0.31	0.31	0	1.0	0.31	1.99	2.26	0.31
C_3H_6	0	0	0	4.01	1.0	4.17	2.89	7.23	4.17
CH_3OH	0	1.63	1.63	0	0	0	0	0	0
CH_3CH0	0	0	0	0	0	6.54	0.52	0.33	6.54
C_2H_5CH0	0	0	0	0	0	1.73	0	0	1.73
C_2H_5OH	0	19.4	19.4	0	0	0	0	0	0
ALKANE1	52.09	0	0	30.15	18.25	0	3.61	1.70	0
ALKANE2	23.23	1.93	1.93	19.07	35.3	0.53	6.71	7.36	0.53
ALKANE3	0	10.29	10.29	1.02	19.38	1.82	0.98	0	1.82
ALKENE4	13.38	0	0	9.01	9.02	1.59	1.72	2.59	1.59
AROMATIC1	0.86	8.74	8.71	7.03	3.0	0.95	11.07	14.24	0.95
AROMATIC2	0	3.86	3.86	4.78	3.03	0.59	12.42	8.94	0.59
BENZ	1.01	0	0	2.33	2.01	1.84	3.65	5.28	1.84
BENZAL	0	0	0	0	0	0.57	0	0	0.57
HCHO	0	0.39	0.39	0	0	15.38	0.82	0.56	15.38
ACET	0	3.02	3.02	0	0	2.43	0.31	0	2.43
MEK	0	6.84	6.84	0	0	0	0	0	0

TAB. 1.2: *Valeurs des coefficients α_i (ici en %) utilisés pour ventiler les émissions en espèces modèles MoCA*

Espèce	NOx mobile	NOx fixe	NOx biogénique
NO	80	100	100
NO_2	20	0	0

TAB. 1.3: *Valeurs des coefficients α_i utilisés pour ventiler les émissions en NO et NO_2*

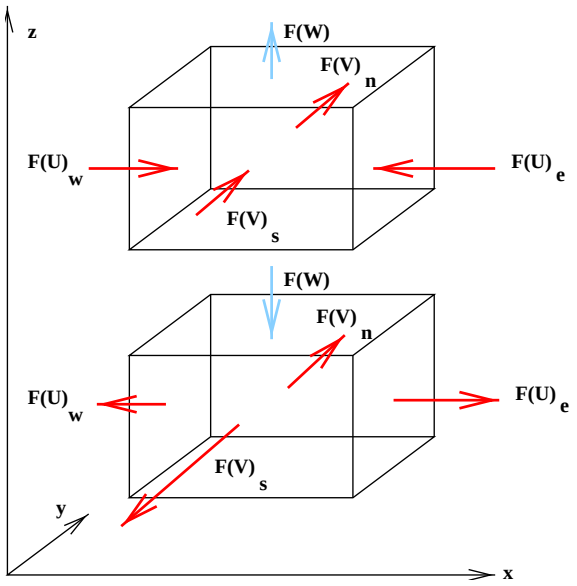


FIG. 1.3: *Représentation du traitement des flux sur une maille de modèle. Le bilan des flux entrant et sortant au sein d'une maille permet l'estimation du flux vertical. Ce principe assure la conservation de la masse pour chaque maille.*

On notera que les données de flux verticaux, délivrés par le préprocesseur d'Airqual ne sont pas utilisées. Ces flux résultent d'un bilan de conservation de la masse. Au sein de POLLUTO, ce bilan est recalculé. Le calcul s'effectue maille par maille, de la surface vers le sommet. La figure 1.3 symbolise les deux possibilités prises en compte: la somme des flux de bord permet d'estimer un bilan pour chaque maille. Ce bilan va se traduire sous la forme d'un excès ou d'un déficit de flux. En fonction du signe de ce bilan, un flux positif (de la maille courante vers la maille supérieure) ou négatif (de la maille supérieure vers la maille courante) sera ajouté aux autres flux.

L'algorithme utilisé est donc un algorithme d'ordre 1: chaque maille influence ou est influencée par la maille qui lui est adjacente. On peut formaliser cet algorithme par les relations suivantes:

- Si F(Ouest) > 0
  - ▷ F_{in}=F_{in}+F(Ouest)

  sinon
  - ▷ F_{out}=F_{out}-F(Ouest)
- Si F(Est) < 0
  - ▷ F_{in}=F_{in}-F(Est)

  sinon
  - ▷ F_{out}=F_{out}+F(Est)
- Si F(Sud) > 0
  - ▷ F_{in}=F_{in}+F(Sud)

sinon

▷ F_{out}=F_{out}-F(Sud)

- Si F(Nord) < 0

  ▷ F_{in}=F_{in}-F(Nord)

  sinon

  ▷ F_{out}=F_{out}+F(Nord)

- Si $F_{in} > F_{out}$

  ▷ $F_{up} > 0$ et F_{up}=F_{in}-F_{out}

  sinon

  ▷ $F_{up} < 0$ et F_{up}=F_{out}-F_{in}

1.7 Diffusion verticale

La diffusion est calculée de deux manières possibles:

- Calculée par MERCURE,
- Paramétrisée à partir des champs du centre Européen (voir p.30 pour la formulation)

Dans les deux cas, la paramétrisation est du même type: une adaptation de la paramétrisation de Louis (1979, 1982), basée sur l'évolution du nombre de Richardson. La relation prise en compte dans le modèle à chaque pas de temps est:

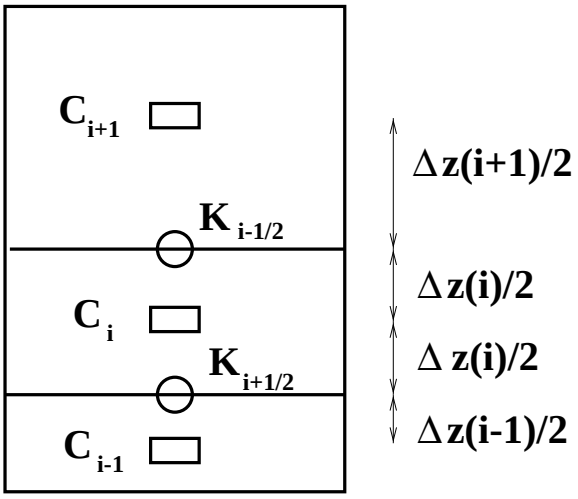


FIG. 1.4: *Représentation de la décomposition des valeurs de diffusion verticale en fonction des boites et des concentrations*

$$\left[\frac{\partial C_i}{\partial t}\right]_{Diffusion} = \nabla.\left(K.\nabla.C_i\right)$$

La discrétisation de cette relation nous donne, pour une concentration c_i, à l'interface n:

$$\begin{aligned}\frac{dc_i}{dt} &= \frac{2K_{n+1/2}}{\Delta z_n(\Delta z_n + \Delta z_{n+1})}.(c_{n+1} - c_n) \\ &- \frac{2K_{n-1/2}}{\Delta z_n(\Delta z_n + \Delta z_{n-1})}.(c_n - c_{n-1})\end{aligned}$$

ce qui se traduit en terme de produit et de pertes:

$$\begin{aligned}P(\text{diff}) &= \frac{2K_{n+1/2}}{\Delta z_n(\Delta z_n + \Delta z_{n+1})}.(c_{n+1}) \\ &+ \frac{2K_{n-1/2}}{\Delta z_n(\Delta z_n + \Delta z_{n-1})}.(c_{n-1})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}L(\text{diff}) &= \frac{2K_{n+1/2}}{\Delta z_n(\Delta z_n + \Delta z_{n+1})}.(c_n) \\ &+ \frac{2K_{n-1/2}}{\Delta z_n(\Delta z_n + \Delta z_{n-1})}.(c_n)\end{aligned}$$

Avec un cas particulier pour la maille de surface, où on ne prend pas en compte la valeur de la diffusion verticale dans la maille inférieure (qui n'existe pas). Les valeurs sont données en entrée aux interfaces des mailles. La première valeur correspond à la première interface, c'est à dire entre la première et la seconde boite verticale. Lors du calcul, on suivra donc les affectations de variables telles qu'elles sont illustrées sur la figure 1.4

1.8 Chimie

1.8.1 Principe général

L'évolution temporelle de la concentration d'une espèce chimique peut être établie par le calcul d'une équation différentielle du 1er ordre, telle que:

$$\left[\frac{\partial C_i}{\partial t}\right]_{Chimie} = PL_i$$

où C_i est la concentration de l'espèce i et PL une fonction représentative de tous les processus physiques et chimiques pouvant s'appliquer à cette espèce.
D'une point de vue chimie de l'atmosphère, on peut diviser la fonction PL en terme de production et perte de l'éspèce c_i, tel que:

$$\frac{dC_i(t)}{dt} = f_i(t) = P_i(t) - L_i(t).C_i(t)$$

où pour le vecteur de concentration c_i (de i composants), P_i est un vecteur représentant la

production de c_i et L_i, une matrice diagonale représentant la perte de c_i. La formulation de l'équation implique que l'on considère que $P_i \geq 0$ et $L_i \geq 0$
Les différentes vitesse de réactions chimiques à prendre en compte dans cette résolution, vont de la milliseconde à la journée: le système différentielle est dit *raide*. De plus, l'application de ces schéma sdans des modèles implique généralement que cette intégration doit être effectuée pour de nombreux points de grilles: la résolution d'un tel système chimiques est donc très couteuse en temps de calcul, ce qui implique la recherche d'une détermination simplidiée.

1.8.2 Productions et pertes

Soit une réaction chimique simple, telle que:

$$A + B \rightarrow C$$

On note k son taux de réaction (en molécule^{-1}.cm^{-3}.s-1), A et B les réactants et C le produit de la réaction.
La variation temporelle de l'espèce C sera sous la forme:

$$\frac{d[C]}{dt} = k.[A].[B]$$

Dans le cas d'une réaction avec des coefficients stoechiométriques, telle que:

$$A + B \rightarrow \alpha C + \beta D$$

on calcule les variations temporelles de chaque concentration, en terme de production et pertes, telles que:

$$\begin{cases} \frac{d[A]}{dt} = -k.[A].[B] & \text{Perte de l'especе A} \\ \frac{d[B]}{dt} = -k.[A].[B] & \text{Perte de l'especе B} \\ \frac{d[C]}{dt} = \alpha.k.[A].[B] & \text{Production de l'especе C} \\ \frac{d[D]}{dt} = \beta.k.[A].[B] & \text{Production de l'especе D} \end{cases}$$

Deux solveurs sont mis en place dans POLLUTO. Ces algorithmes sont **QSSA** (pour *Quasi Steady State Approximation*) et TwoStep.

1.8.3 QSSA

La méthode QSSA est basée sur l'hypothèse que pour une espèce chimique i donnée, les fonctions P_i et L_i sont constantes sur l'intervalle d'intégration $[t_n, t_{n+1}]$. Ceci n'est, bien sur, pas formellement exact, mais généralement suffisant, au vu des approximations existantes déjà sur les vitesses de réactions utilisées dans les modèles actuels. A chaque pas de temps chimique, on calcule donc les productions et pertes pour chaque constituant, chaque boite et chaque effet: P et L. Les calculs sont ici effectués sur le pas de temps δt_c. A chacun de ces pas de temps, tout le système différentiel représentant toutes les contributions (transport, émissions etc..) subira plusieurs itérations du solveur QSSA.
Ce type de solveur est concu pour résoudre le système:

$$\frac{dx_i(t)}{dt} = P_i(x(t), t) - L_i(x(t), t).x_i(t)$$

où $x(t)$ est le vecteur des concentrations, P le terme de production (P>0) et L le terme de perte (L>0). En considérant que lors d'un pas d'intégration de t à t + δt, les valeurs de P etr L sont constantes, on a la solution du système:

$$x_i(t+\delta t) = x_i^E(t) + (x_i(t) - x_i^E(t)).exp[-L_i(x(t), t)\delta t]$$

avec $x_i^E(t)$ la valeur de $x_i(t)$ à l'équilibre telle que:

$$x_i^E(t) = \frac{P_i(x(t), t)}{L_i(x(t), t)}$$

On effectue autant d'itération qu'il est nécéssaire pour obtenir une valeur de $x_i^E(t)$ stable.

1.8.4 Formulation QSSA "mid-point"

Dans le but d'avoir une résolution plus stable, une version semi-implicite de QSSA a été à l'origine développée pour CHIMERE. Cette version est idpsonible dans POLLUTO. Au lieu de considérer les valeurs de x_i^E et L_i à l'instant [t], on considère leur valeur à l'instant [t+δt/2]. L'équation d'évolution de l'espèce c s'écrit alors:

$$\begin{aligned} x_i(t+\delta t) = \quad & x_i^E(t+\delta t/2) + (x_i(t) - x_i^E(t\delta t/2)) \\ & .exp[-L_i(x(t\delta t/2), t)\delta t] \end{aligned}$$

Le principe de calcul est alors selon le nombre N_{QSSA} d'itérations:

- N_{QSSA}=1: Calcul classique de $x_i(t+\delta t)$, on obtient alors une valeur de $x_i(t+\delta t/2)$ (entre $x_i(t)$ et $x_i(t+\delta t)$). On recalcule alors avec cette concentration, de nouvelles valeur de P et L.
- N_{QSSA} >1: A partir des nouvelles valeurs de P et L, et $x_i(t+\delta t/2)$, on recalcule une nouvelle valeur de $x_i(t+\delta t)$, d'où une nouvelle valeur de $x_i(t+\delta t/2)$, puis de nouvelles valeurs de P et L etc...

La valeur généralement utilisée est N_{QSSA}=3.

1.8.5 TwoStep

La technique d'itérations utilisée est la méthode de Gauss-Seidel. TwoStep utilise un pas d'intégration variable, avec la relation:

$$C^{n+1} = \frac{(\tau+1)^2 C^n - C^{n-1}}{\tau^2+2\tau} + \frac{\tau+1}{\tau+2}(t_{n+1}-t_n).f(t_{n+1},C^{n+1})$$

avec $\tau = \frac{t_n - t_{n-1}}{t_{n+1}-t_n}$ et $f = P - L.C.$
En posant,:

$$Y^n = \frac{(\tau+1)^2 C^n - C^{n-1}}{\tau^2+2\tau}$$

On a la relation:

$$C^{n+1} = F(C^{n+1}) = \frac{Y^n + \tau.(t_{n+1}-t_n).P(t_{n+1},C^{n+1})}{I + \tau.(t_{n+1}-t_n).L(t_{n+1},C^{n+1})}$$

On applique la méthode de Gauss-Seidel au système $C^n = F(C^n)$. La valeur de C^i représente la i^{eme} itération du système, et donc la i^{eme} approximation de la solution recherchée C^{n+1}, avec:

$$C_k^{n+1} = F_k(C_1^{i+1},...,C_{k-1}^{i+1},C_k^i,...,C_m^i) \quad \text{pour} \quad k=1,...,m$$

Ce système reste implicite et Verwer *et al.*(95), proposent de le rendre explicite en écrivant:

$$C_k^{n+1} = F_k(C_1^i,...,C_{k-1}^i,C_k^i,...,C_m^i) \quad \text{pour} \quad k=1,...,m$$

ce qui (d'après Verwer *et al.*(95)) ne modifie pas le résultat recherché.
L'avantage de la méthode TwoStep est que les quantités de production et pertes chimiques P et L ne doivent pas forcément être constantes pendant le temps de calcul $(t_{n+1}-t_n)$.

1.9 Mécanismes chimiques

1.9.1 MELCHIOR et MoCA

Dans son principe général, le mécanisme chimique regroupe toutes les interactions entre les espèces chimiques, sous forme de réactions. POLLUTO dispose de deux mécanismes chimiques: MELCHIOR et MoCA.

- Le mécanisme MELCHIOR, développé au Service d'Aéronomie par M. Lattuati et M. Beekmann (*mb@aero.jussieu.fr*)
- Le mécanisme MoCA, développé au LISA, par B.Aumont (*aumont@lisa.univ-paris12.fr*)

Tout d'abord implantés dans le modèle CHIMERE pour les tester, ces deux mécanismes ont montré peu de différences sur les comparaisons effectuées (Castest de Juillet 1994). La conclusion des ces tests avait principalement mis en avant des différences au niveau du traitement de la chimie du NO_3, particulièrement la nuit. Depuis, les mécanismes ont beaucoup évolués et nous renvoyons le lecteur à [*Beekmann, 2000*].

Cependant, et pour situer les différences conceptuelles entre deux mécanismes chimiques usuellement employés en chimie-transport, nous exposons brièvement leurs principes respectifs.

On notera que des tableaux synthétisant ces mécanismes sont présentés:

- Les classes NAPAP, Tableau 1.4, p.17
- La redistribution mise en place pour POLLUTO, Tableau 1.5, p.19
- Les espèces vraies MoCA, Tableau A.1, p.107
- Les classes MoCA alcanes, alcènes et aromatiques, Tableau A.2, p.108
- Le mécanisme chimique MoCA 2.0 complet, Tableaux A.3 à A.8, p. 109 à 114

A chaque pas de temps, un certain nombre de réactions sont prises en compte: MELCHIOR utilise 254 réactions, et MoCA 199 réactions (en version 1998).

La mesure des émissions de toutes les espèces chimiques existantes et le calcul de toutes les réactions chimiques étant impossibles, le mécanisme chimique est simplifié de manière à prendre en compte des espèces modèles. Le regroupement des espèces vraies en espèces modèles est la particularité même d'un mécanisme. On peut, de plus, simplifier le raisonnement en affirmant qu'un mécanisme représente principalement la facon dont on traite les COV (Composés Organiques Volatiles) [1]. Dans la suite, nous présentons les différences de principes entre MELCHIOR et MoCA en termes d'éspèces modèles émises.

Pour illustrer ce type de particularité, voyons maintenant en exemple concret, les principes respectifs de MELCHIOR et MoCA :

- Le mécanisme MELCHIOR fait le choix de considérer les réactions chimiques réelles. C'est à dire que l'on garde comme espèces modèles des espèces vraies. On aura ainsi les espèces modèles *émises* suivantes :
  - ☐ Les composés inorganiques: NO et NO_2, CO, SO_2
  - ☐ Les alcanes sont représentés par les COV: CH_4, C_2H_6 et C_4H_{10}

1. Dénommés aussi COVNM lorsque l'on n'inclut pas CH_4 (non méthaniques), et VOC, en anglais, pour "Volatil Organic Compound"

- ☐ Les alcènes par C_2H_4, C_3H_6, C_5H_8
- ☐ Les aromatiques par OXYL (ortho-xylène)
- ☐ Les aldéhydes par HCHO et CH_3CHO

Pour simplifier le mécanisme, tout en restant consistant sur les émissions réelles, on incorpore dans ces espèces vraies les émissions des espèces qui sont chimiquement proches.

- MoCA a une autre approche. Les espèces vraies sont regroupées en espèces modèles *originales*. Ce regroupement est effectué en terme de réactivités similaires: Sont alors crées des classes. Par exemple, la classe ALKANE1 est une classe modèle MoCA regroupant toutes les espèces vraies alcanes de réactivités proches. Une nouvelle réaction chimique est alors écrite pour ALKANE1. On présente ici uniquement les nouvelles classes définies par MoCA. Il est évident que d'autres espèces interviennent, utilisant des espèces vraies comme espèces modèles émises (CH_4, C_2H_6, C_3H_8 pour les alcanes, C_6H_6 pour les aromatiques, C_2H_4 et C_3H_6 pour les aromatiques):
  - ☐ 4 espèces modèles pour la chimie des alcanes (ALKANE1, ALKANE2, ALKANE3, ALKANE4)
  - ☐ 2 espèces modèles pour la chimie des aromatiques (AROMATIC1, AROMATIC2)
  - ☐ 2 espèces modèles pour la chimie des alcènes (ALKENE1, ALKENE2)

  Les autres espèces sont traitées explicitement: le méthane, l'éthane, le propane, l'éthène, le propène et le benzène.

Ces différentes espèces modèles amèneront donc à l'écriture de différentes réactions, avec différents coefficients stoechiométriques et vitesses de réactions. Dans le cas de MoCA, les coefficients stoechiométriques dépendent de la température de l'air: cette particularité sera conservée dans l'interface.

Ces agrégations en espèces modèles des émissions sont en principe effectuées à partir d'émissions de nombreuses espèces chimiques. Dans notre cas, on utilisera les émissions du CITEPA en classes Napap, combinées aux spéciations obtenues à partir du projet Européen GENEMIS .

1.9.2 Adaptations pour MoCA

Les calculs préliminaires à toute simulation pour utiliser MoCA dans POLLUTO sont donc:

- La redistribution des émissions Napap en espèces vraies, puis en classes MoCA.
- Le calcul des vitesses de réactions et coefficients stoechiométriques en fonction de la température pour les classes MoCA.

Classe NAPAP	Description	Réactivité
NO	Monoxyde d'azote	
NO2	Dioxyde d'azote	
CO	Monoxyde de carbone	
SO2	Dioxyde de soufre	
CH4	Méthane	
VOC2	Éthane	
VOC3	Propane	
VOC4	Alcanes	0.25 - 0.5
VOC5	Alcanes	0.5 - 1.
VOC6	Alcanes	1. - 2.
VOC7	Alcanes	$> 2.$
VOC8	Alcanes/Aromatiques	
VOC9	Ethène	
VOC10	Propène	
VOC11	Alcènes terminaux	
VOC12	Alcènes internes	
VOC13	Alcènes terminaux /internes	
VOC14	benzènes	
VOC15	Aromatiques	$< 2.$
VOC16	Aromatiques	$> 2.$
VOC17	Phénols et Crésols	
VOC18	Styrènes	
VOC19	Formaldéhyde	
VOC20	Acéthaldéhyde	
VOC21	Acétone	
VOC22	Autres acétones	
VOC23	Acides organiques	
VOC24	Acétylène	
VOC25	Halo alcènes	
VOC26	Non réactifs	
VOC27	Autres	< 0.25
VOC28	Autres	0.25 - 0.5
VOC29	Autres	0.5 - 1.
VOC30	Autres	$> 1.$
VOC31	Non identifiés	
VOC32	Non attribués	
VOC33	Isoprène	
VOC34	Terpènes	

TAB. 1.4: *Les classes NAPAP et leur contenu. Les réactivités sont calculées par rapport au radical OH et exprimées en (10^4/ppm.min).*

Nous décrivons ici la mise en forme des données d'émissions CITEPA (utilisant les spéciations GENEMIS) en émissions par classes MoCA. Pour cela, plusieurs étapes sont à effectuer:

- Une désagrégation des émissions disponibles en classe NAPAP vers des émissions en espèces vraies
- Une agrégation des émissions des espèces vraies en émissions de classes MoCA.

Procédure intermédiaire sur les émissions NAPAP

Certaines spéciations d'espèces vraies dans les classes NAPAP sont peu ou pas connues. De plus, certaines émissions NAPAP n'ont pas leur place "naturelle" dans les classe MoCA. La raison en est simple: il y'a

plus de classes modèles NAPAP que MoCA.
Une réaffectation des émissions de certaines classes NAPAP est donc effectuée dans d'autres classes NAPAP *avant désagrégation en espèces vraies*. Ceci à seule fin de conserver des masses émises relativement réalistes, avant passage en classes MoCA. Une pondération est prise en compte sur le rapport des masses molaires représentative des espèces agrégées dans les classes Napap. Ces réaffectations sont explicitées dans le tableau 1.5.
Exemple : La classe NAPAP VOC8 est composée d'un mélange d'alcanes et d'aromatiques trés réactifs. Ne pouvant directement réaffecter cette classe particulière dans MoCA, nous redistribuons la masse de VOC8 dans VOC7 (sur 91%) et sur VOC16 (9%). En effet, VOC7 représente la classe des alcanes très réactifs et VOC16 la classe des aromatiques très réactifs. Les masses molaires des classes VOC7, VOC8 et VOC16 sont différentes. On pondère donc ce transfert par le rapport (classe de réaffectation / classe réaffectée). Ainsi, la masse de VOC8 qui sera réaffectée dans VOC7 sera notée M($VOC8_{transfert}$) et sera calculée par la relation suivante :

$$M(VOC8_{transfert}) = M(VOC8) \times PM$$

avec PM la pondération massique, telle que :

$$PM = x \times \frac{M(VOC7)}{M(VOC8)}$$

avec x le pourcentage que l'on applique à la réaffectation. Nous remarquons dans ce tableau deux classes difficiles à réaffecter : VOC31 et VOC32. La construction des classes NAPAP est explicitée dans Middleton (90), et ne donne aucun renseignement sur ces classes. La classe VOC31 est donc ici non prise en compte (émissions très faibles), la classe VOC32 est réorientée vers VOC4 (mais émissions faibles aussi).

Désagrégation des espèces modèles NAPAP en espèces vraies

A partir des données d'émission, sous forme de classe NAPAP, une étape de désagregation est effectuée. Pour cela, la masse molaire de chaque espèce vraie, ainsi que sa fraction massique dans la classe NAPAP est prise en compte. On obtient ainsi pour toutes les espèces vraies, leur émissions en g.cm^{-2}.s^{-1}. Ces émissions sont converties en molécules.cm^{-2}.s^{-1}. Certaines espèces vraies, appartenant à des classes NAPAP, ne sont pas prise en compte lors de la désagrégation : de fraction massique nulle, on considère qu'elles ne sont pas émises :

- **VOC4** : 2.2.3.3tetramethylbutane, 2.2dimethylpropane, 2.2dimethylpentane
- **VOC5** : 2.2.3trimethylbutane, 2.2dimethylhexane, 3.3dimethylhexane, 2.2,3trimethylpentane, 2.2,4trimethylpentane
- **VOC6** : 2.3,4trimethylpentane, 2.3dimethylpentane, 2.4dimethylpentane, 2.3dimethylhexane, 3.4dimethylhexane
- **VOC11** : 1hexene
- **VOC12** : 2methyl2butene, heptene, octene

Agrégation des espèces vraies en espèces modèles MoCA

Espèce MoCA	M	F_M	Espèce Napap	F_N
nitromonox [NO]	30	1	NO	1
nitrodiox [NO2]	46	1	NO2	1
carbonmonox [CO]	28	1	CO	1
sulphurdiox [SO2]	64	1	SO2	1
methane [CH4]	16	1	CH4	1
ethane [C2H6]	30	1	VOC2	1
propane [C3H8]	44	1	VOC3	1
ethene [C2H4]	28	1	VOC9	1
propene [C3H6]	42	1	VOC10	1
acetylene [C2H2]	26	1	VOC24	1
formaldehyde [HCHO]	30	1	VOC19	1
acetald. [CH3CHO]	44	1	VOC20	0.247
propionald. [C2H5CHO]	56	1	VOC20	0.633
benzaldehyde [BENZAL]	106	1	VOC20	0.120
acetone [ACET]	58	1	VOC21	1
butanone [MEK]	72	1	VOC22	1
methanol [CH3OH]	32	1	VOC27	1
ethanol [C2H5OH]	46	1	VOC28	1
phenol [PHENOL]	94	1	VOC17	0.61
cresol [CRESO]L	110	1	VOC17	0.39
isoprene [ISOP]	68	1	VOC33	1
terpenes [ISOP]	68	0	VOC34	1

TAB. 1.6: *Les espèces vraies directement dans MoCA. M, la masse molaire et F_M, F_N, les fractions massiques MoCA et NAPAP.*

A l'inverse de la désagrégation, une agrégation est effectuée des espèces vraies vers les espèces modèles MoCA. Pendant cette procédure d'agrégation, le facteur α défini par les calculs de vitesses de réactions, est utilisé tel que :

$$E(\text{MoCA}, T) = \sum_{i=1}^{especes} E(i)\ \alpha_i(T)$$

avec T la température (K).

Prise en compte explicite de l'acétylène

Au mécanisme MoCA, nous avons au cours de cette étude ajouté la prise en compte de l'acétylène (C_2H_2) suivant la réaction :

$$C_2H_2 + OH \rightarrow 0{,}36\ RCOOH + 0{,}36\ CO + 0{,}36\ HO_2 + 0{,}64\ GLYOX + 0{,}64\ OH$$

Classe NAPAP à réaffecter	Composition	Classe NAPAP de réaffectation	%	Pondération massique
VOC8	Mélange Alcane/Aromatiques	VOC7	91%	1.232
VOC8	Mélange Alcane/Aromatiques	VOC16	9%	0.0817
VOC13	Alcènes (Prim/Inter Mix)	VOC12	100%	0.85
VOC18	Styrènes	VOC11	100%	0.7415
VOC23	Acides organiques	VOC27	100%	0.77
VOC25	Haloalcènes	VOC2	100%	0.217
VOC26	Non réactifs	non pris		
VOC29	Autres (Réactivité 0.5-1.0)	VOC5	100%	1.128
VOC30	Autres (Réactivité 1.0 react)	VOC6	100%	1.1
VOC31	Non identifiés	non pris		
VOC32	Non assignés	VOC4	100%	0.58

TAB. 1.5: *Redistribution de classes Napap*

La réaction est de type Troe "fall-off", avec les coefficients :
k_0=5.0 10^{-30} $\left(\frac{T}{300}\right)^{-1.5}$, k_∞=9.0 10^{-13} $\left(\frac{T}{300}\right)^{2}$, F_c=0,62

1.9.3 Taux de réactions pour MoCA

Plusieurs formulations existent pour la détermination des constantes cinétiques : les formulations type 'Arrhénius' et type 'fall-off' (ou Troe). Ces formulations sont de la forme :

- La formulation d'Arrhénius :

$$k = A.exp\left[\frac{-E}{T}\right].(T)^n$$

- La formulation Fall-Off :

$$k = \frac{k_0[M]}{1+\frac{k_0[M]}{k_\infty}} F_c^{\left[1+ln^2\frac{k_0[M]}{k_\infty}\right]^{-1}}$$

Ce sont ces deux types de formulations que nous allons employer pour MoCA. Pour les VOC (Volatil Organic Compound) à agréger en espèces modèles MoCA, trois familles de réactions sont à prendre en compte : VOC+OH, VOC+O_3 et VOC+NO_3.
La proportion de chaque espèce vraie à agréger est représentée par une distribution en grandeur molaire, et on note x_i le rapport de l'émission de l'espèce i à l'ensemble des hydrocarbures primaires émis (ou espèces vraies). On peut ecrire les réactions pour les espèces vraies (notées VOC) et les espèces modèles (notées MOD) , telle que :

$$VOC_i + O_x \rightarrow a_{1,i}.prod_1 + a_{2,i}.prod_2 + ...$$
$$MOD + O_x \rightarrow A_1.prod_1 + A_2.prod_2 + ...$$

de constante cinétique, respectivement, $k_{i,Ox}$ et $k_{MOD,Ox}$ et :

- O_x : L'espèce oxydante (OH, O_3 ou NO_3)
- $a_{j,i}$: Le rendement de formation du produit j par la réaction VOC_i+O_x
- A_j : Le rendement de formation du produit j par la réaction MOD+O_x

Toutes les espèces vraies sont regroupées sous forme d'espèces modèles moins nombreuses, représentatives de l'ensemble des espèces vraies choisies. La difficulté consiste alors à calculer des valeurs de $k_{MOD,Ox}$ et A_j les plus réalistes possibles.
Deux types de calculs de ces quantités sont effectués : l'un pour les réactions avec OH, l'autre pour les réactions en O_3 et NO_3. On pose dans la suite : INTOH=$\int$[OH]dt. On a alors pour les réactions en OH :

$$k_{MOD,OH} = \frac{\sum_i k_{i,OH}\ x_i\ \alpha_{i,OH}}{\sum_i x_i\ \alpha_{i,OH}} \quad (1.1)$$

$$A_j = \frac{\sum_i a_{j,i}\ x_i\ \alpha_{i,OH}}{\sum_i x_i\ \alpha_{i,OH}} \quad (1.2)$$

avec :

$$\alpha_{i,OH} = 1 - exp\left[-k_{i,OH}INTOH\right]$$

et pour les réactions en O_3 et NO_3 :

$$k_{MOD,r} = \frac{\sum_i k_{i,r}\ x_i\ \alpha_{i,r}}{\sum_i x_i\ \alpha_{i,r}} \quad (1.3)$$

$$A_j = \frac{\sum_i a_{j,i}\ k_{i,r}\ x_i\ \alpha_{i,r}}{k_{MOD,r}\sum_i x_i\ \alpha_{i,r}} \quad (1.4)$$

avec :

$$\alpha_{i,r} = \frac{1 - exp[-k_{i,OH} INTOH]}{1 - exp[-k_{MOD,OH} INTOH]}$$

et r un indice représentant O_3 et NO_3. Le terme $\alpha_{i,r}$ ne dépend pas en fait de r (cette notation a été cependant choisie pour bien différencier ce terme de l'expression de $\alpha_{i,OH}$). On a donc bien, dans ce calcul, $\alpha_{i,O_3} = \alpha_{i,NO_3}$.
On remarquera que pour OH, O_3 ou NO_3, les calculs des constantes cinétiques et des coefficients stoechiométriques agrégés dépendent de $k_{i,OH}$. Cette quantité étant dépendante de la température, toutes les grandeurs calculées seront dépendantes de la température. Cette dépendance est cependant extrèmement faible (0,2%) comme le montre la figure 1.5 pour les trois types de réactions en ALKENE3.

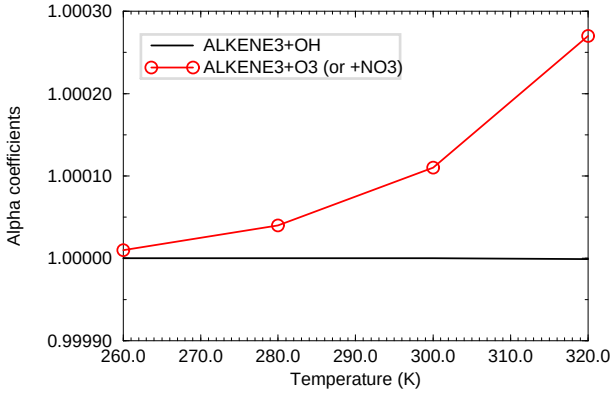


FIG. 1.5: *Dépendance en température des $\alpha_{i,r}$*

De plus, la quantité $\alpha_{i,r}$ utilisée dans le calcul de $k_{MOD,r}$ et A_j est une adaptation de la formulation de Middleton, construite pour les réactions en OH. Le dénominateur est indépendant de la quantité à agréger, et peut donc être simplifié.
De plus, on notera que le facteur d'agrégation $\alpha_{i,r}$ est construit à partir des valeurs de réactions en OH. Il est ici étendu aussi aux réactions en O_3 et NO_3, amenant une dépendance de ces réactions aux vitesses des réactions en OH.

1.9.4 Taux de photolyse MoCA

Les taux de photolyse dans MoCA 2.0 sont tabulés. Cette tabulation est extraite de la documentation fournie par le LISA. Chaque valeur correspond à un angle zénithal et en fonction de l'heure de la journée, une linéaire est effectuée pour déterminer le coefficient à prendre en compte dans le modèle. Un facteur atténuateur est utilisé, représentatif de la nébulosité fractionnaire, telle que:

$$J(z) = J(z)(1 - C_l.NF)^{C_p}$$

avec NF, la nébulosité fractionnaire (entre 0 et 1), représentative de toutes les couches nuageuses dans la colonne d'atmosphère, au dessus du domaine de simulation. On a les constantes C_l et C_p, ici choisie telle que: C_l=0.75 et C_p=3.4. Le choix de ces constantes est issu de la paramétrisation de [*Van Loon*, 1994]. Dans cette version du modèle, les aérosols urbains ne sont pas pris en compte.

Le taux de photolyse de la première réaction, la photolyse de l'ozone, est un peu différent. La relation appliquée contient un facteur multiplicatif supplémentaire et s'écrit:

$$J(z) = J(z)\frac{q}{q + d(c_1 exp[70/T] + c_2 exp[110/T])} \times (1 - C_l.NF)^{C_p}$$

avec q l'humidité spécifique, d la densité de l'air et T la température.

1.10 Dépôt sec

Le phénomène de dépôt sec correspond à la possibilité qu'a une particule en suspension dans l'atmosphère de se déposer sur le sol ou non. La contribution de cet effet sur la concentration c d'une particule va donc intervenir uniquement selon la composante verticale z, telle que:

$$\Delta c = \frac{\partial}{\partial z}(V_d.c)$$

avec V_d la vitesse de dépôt.
On aura donc la valeur de la concentration au temps , telle que:

$$C_i(t_n + \Delta t) = C_i(t_n) - \frac{C_i(t_n).V_d.\Delta t}{\Delta z}$$

1 Le dépôt d'une particule doit son origine à trois phénomènes différents:

- La diffusion turbulente dans la couche de surface peut ramener cette particule vers le sol, on doit donc connaitre la résistance aérodynamique r_a.
- Une fine couche de surface diffusante, appelée couche laminaire, très mince (de l'ordre de 0,1 cm), mais ayant une importante contribution. On doit donc calculer la résistance de surface r_b.
- la solubilité de l'éspèce chimique dans cette couche laminaire, induisant la détermination de la résistance de transfert dans la canopée r_c.

Le concept de "résistance" exprime physiquement les contraintes successives que la particule va rencontrer pour passer de l'atmosphère au sol. Si l'une de ces résistances devient très grande (i.e la particule ne peut traverser la couche concernée), la vitesse de dépôt est nulle, la particule reste en suspension. Par analogie avec les résistances electriques, la vitesse de dépôt s'exprimera donc (en cm.s^{-1}, les résistancess'exprimant donc en s.cm^{-1}):

$$V_d = \frac{1}{r_a + r_b + r_c}$$

1.10.1 Résistance aérodynamique r_a

Le calcul de la résistance aérodynamique r_a va dépendre des paramètres suivants:

- La stabilité atmosphérique, via la longueur de Monin-Obukhov L
- La vitesse de rugosité u_*.
- La longueur de rugosité dynamique z_{0m}.
- Le module du vent $|U|$.

et l'on écrit:

$$r_a = \frac{1}{C_D|U|}$$

avec C_D le coefficient de résistance aérodynamique de transfert de quantité de mouvement, tel que:

$$C_D = \frac{k^2}{\left[ln\left(\frac{z}{z_{0m}}\right) - \Psi_M\left(\frac{z}{L}\right)\right]^2}$$

et où Ψ_M est la fonction de Businger(73), dépendante de la stabilité atmosphérique dans la couche de surface. En connaissant u_* et L (paramétrés ou donnés), on peut appliquer les différentes formes de Ψ_M.

1.10.2 Résistance de surface r_b

La résistance de surface r_b dépend de:

- La vitesse de rugosité u_*
- La longueur de rugosité du polluant étudié z_c.
- La longueur de rugosité dynamique z_{0m}

et l'on écrit:

$$r_b = \frac{1}{ku_*} ln\left(\frac{z_{0m}}{z_c}\right)$$

Cette relation peut être approximée, selon Hicks (87), telle que:

$$r_b = \frac{2}{ku_*}\left(\frac{S_c}{P_r}\right)^{2/3}$$

avec S_c et P_r les nombres de Schmidt et Prandtl turbulents respectivement. On a $S_c = \nu/D_i$ avec ν la viscosité cinématique de l'air (ν=0,15 cm^{2}s^{-1} pour T=20^{o}C et P=1 atm.) et D_i la diffusivité moléculaire de l'espèce i.

1.10.3 Résistance de canopée r_c

Cette résistance de canopée est théoriquement très complexe. Elle dépend de nombreux facteurs liés aux échanges entre des plantes et la couche d'air juste au dessus. Cette résistance est donc directement reliée à la couverture végétale de la maille à simuler, du type de sol etc... Ce terme est décomposé en sous-résistances, qui sont:

- La résistance des stomates r_{st}
- La résistance liée aux feuilles r_{meso}
- La résistance des cuticules r_{cuti}
- La résistance du sol r_{sol}

Espèce	D	r_{mes}	r_{cut}	r_{sol}
O_3	0.14	4.0	30.0	10.0
NO_2	0.14	5.0	27.5	9.0
NO	0.17	94.0	21.0	7.0
SO_2	0.12	0.0	30.0	10.0
HNO_3	0.12	0.0	13.0	4.5
HONO	0.14	0.0	30.0	9.0
H_2O_2	0.16	0.0	23.0	6.5
PAN	0.08	5.0	60.0	20.0
PPN	0.08	5.0	60.0	20.0
PBZN	0.08	5.0	60.0	20.0
GPAN	0.08	5.0	60.0	20.0
HCHO	0.17	0.0	583.0	200.0
CH_3CHO	0.14	0.4	5.7e3	1.4e4
C_2H_5CHO	0.14	0.4	5.7e3	1.4e4

TAB. 1.7: *Variables tabulées pour le calcul de la vitesse de dépôt V_d. On note D le coefficient de diffusion, r_{mes} la résistance mésophylle, r_{cut} la résistance des cuticules et r_{sol} la résistance du sol.*

Alors que r_{mes}, r_{cut} et r_{sol} peuvent être considérés comme constants au cours de la simulation, le terme r_{st} dépend de l'ensoleillement et doiut donc être calculé à chque pas de temps. Les valeurs tabulées des constantes sont reportées dans le Tableau 1.7. On a donc la valeur de r_c telle que:

$$r_c = \frac{1}{\frac{LAI}{r_{mes} + r_{st}} + \frac{LAI}{r_{cut}} + \frac{1}{r_{sol}}}$$

Il faut donc calculer maintenant r_{st}.

Résistance des stomates r_{st}

Cette résistance est calculée au sein du modèle en focntion de l'heure. Pour calculer cette valeur, on calcule le coefficient b_{fac} d'ouverture des stomates. On a les valeurs tabulées suivantes:

- L'indice foliaire LAI = 1.

- La valeur minimale b_{fac}(min)=10^{-5} s.cm^{-1}
- La valeur maximale b_{fac}(max)=2,4.10^{-4} s.cm^{-1}
- Le coefficient p_{fac}=2,3.10^{-4} s.cm^{-1}

et on calcule:

$$r_{st} = \frac{p_{fac}}{b_{fac}.D}$$

Et l'on en déduit b_{fac} tel que:

- Si l'on est en période nocturne: b_{fac}=b_{fac}(min)
- Si l'on est en période diurne: b_{fac}=b_{fac}(max).sin((t-τ)π/12) avec τ=24 (un cycle diurne)

Chapitre 2

POLLUTO: Modèle adjoint

2.1 Introduction

Le développement de l'adjoint de POLLUTO modèle déterministe) permet essentiellement de calculer les gradients de fonctions scalaires, dépendant de l'évolution temporelle des concentrations de polluants, par rapport aux paramètres du modèle. Ces gradients ont plusieurs types d'utilisation: d'abord la sensibilité, puisqu'ils donnent directement la faible ou forte dépendance au paramètre considéré, ensuite la modélisation inverse puisqu'ils permettent d'utiliser une méthode d'optimisation non-linaire et enfin, l'assimilation de données, c'est à dire l'hybridation mesures/modèles pour contraindre le modèle à donner des résultats simulés plus proches des mesures.
DAns la suite nous présentons rapidement le principe algorithmique de l'adjoint. Puis, sont présentés la mise en place de ces algorithmes dans POLLUTO:

- Etudes de sensibilité: Plusieurs exemples sont présentés dans ce rapport, parmi les cas-tests.
- Modélisation inverse: : Testée au préalable dans le modèle CHIMERE urbain, la mise en place informatique a été effectuée dans POLLUTO.
- assimilation de données: La structure créée pour la modélisation inverse est la même que celle nécessaire pour l'assimilation de données. Cet aspect fait partie des perspectives pour le modèle.

Pour l'assimilation de données, les rappels sont, en partie, issus de [Argaud et Menut, 1999].

2.2 Algorithmie

Le principal objectif du modèle adjoint est donc le calcul du grqdient $\nabla H(X)$ de la fonction scalaire $H(X)$. Cette fonction, dans le cas de nos simulations, est une concentration chimique, d'une espèce donnée, à un instant et en un lieu donné. Ce gradient dépend des variables pronostiques du modèle par rapprot aux paramètres: météorologiques (vent, température) et chimiques (émissions, taux de réactions).

On considère un ensemble de variables X évoluant spatialement et temporellement suivant le système d'équations suivant:

$$\frac{dX}{dt} = F(X,Y), \tag{2.1}$$

X représente donc les concentrations, et est le "vecteur d'état" du système photochimique. Puisque le temps est discret dans le modèle, on peut noter ce vecteur d'état X_n à l'instant $t = ndt$. Le vecteur Y contient l'ensemble des paramètres. Enfin, F est la fonction, non linéaire, donnant la tendance instantanée de X_n, c'est à dire contenant toute la physico-chimie du modèle, mais aussi ses approximations numériques. L'équation discrétisée d'évolution des variables du modèle s'écrit:

$$X_{n+1} = F(X_n, Y) \tag{2.2}$$

On a donc deux grandes familles de cas à traiter:

- Sensibilité: On cherche la sensibilité de X_n par rapport à Y
- Modélisation inverse: On cherche à déterminer Y en comparant X_n(modèle) avec X_n(observations) et en minimisant leur différence.

2.2.1 Sensibilité

Dans le cas d'une étude de sensibilité, la sensibilité S de la fonction scalaire $H(X)$ de X à un instant donné t sera le gradient tel que:

$$S = \nabla_Y (H(X(t))). \tag{2.3}$$

En se donnant un produit scalaire ($< \ . \ >$) dans l'espace des paramètres, le gradient S de $H(X_n)$ par rapport à Y est tel que toute perturbation infinitésimale δY de Y va créer une perturbation infinitésimale $\delta H(X_n)$ de $H(X_n)$, tel que:

$$\delta H(X_n) =< S, \delta Y > . \tag{2.4}$$

A chaque instant t, la perturbation de X s'exprimera avec le système suivant:

$$\delta X_{n+1} = \left(\frac{\partial G}{\partial X}(X_n, Y)\delta X_n\right) + \left(\frac{\partial G}{\partial Y}(X_n, Y)\delta Y\right). \tag{2.5}$$

En faisant l'hypothèse que l'on a pas de perturbation initiale sur δX_0, on obtient, par remplacement successif dans (2.5), une expression pour la perturbation finale δX_n:

$$\delta X_n = A\delta Y, \tag{2.6}$$

où A est une matrice composée des sommes successives des itérations des dérivées partielles de la fonction G, par rapport à X et Y. On a donc:

$$\delta H(X_n) = \frac{\partial H}{\partial X} A\delta Y, \tag{2.7}$$

ce qui peut, aussi, s'écrire, en utilisant l'opérateur d'adjonction (noté par une *):

$$\delta H(X_n) = \left\langle A^* \frac{\partial H}{\partial X}^* , \delta Y \right\rangle. \tag{2.8}$$

Dans ce cas, on notera que l'opérateur d'adjonction est identique à une transposition car le produit scalaire choisi est canonique. Cette dernière relation, eq. (2.8) montre en particulier (si on la compare à l'équation (2.4)) que:

$$S = A^* \left(\frac{\partial H}{\partial X}\right)^* \tag{2.9}$$

L'intégration "à rebours" dans le temps des équations adjointes du système (2.2) peut résoudre numériquement le système (2.9) tel que: avec

$$\delta^* X_n = \left(\frac{\partial H}{\partial X}(X_n)\right)^*$$

et

$$\delta^* X_{n-1} = \left(\frac{\partial G}{\partial X}(X_{n-1}, Y)\right)^* \delta^* X_n; \tag{2.10}$$

la valeur finale du calcul $\delta^* X_0$ représentera la sensibilité de H aux conditions initiales et la sensibilité S aux paramètres sera alors donnée par la condition finale du système, c'est à dire:

$$\begin{cases} \delta^* Y_n & = & 0 \\ \delta^* Y_{n-1} & = & \delta^* Y_n + \left(\frac{\partial G}{\partial Y}(X_{n-1}, Y)\right)^* \delta^* X_n \\ S & = & \delta^* Y_0 \end{cases} \tag{2.11}$$

En pratique dans POLLUTO, les modèle adjoints relatifs aux systèmes Eq. 2.10 et Eq. 2.11 sont intégrés simultanément. La seule différence étant que la sensibilité est cumulée au sein d'un pas de temps physique.

L'intégration du modèle adjoint reste cependant beaucoup plus couteuse en temps de calcul que celle du modèle direct. Cela est principalement dû à la linéarisation du système conduisant à l'apparation de termes du second ordre. La principale limitation reste l'hypothèse de linéartité locxale au voisinage de la perturbation. Dans le cadre des études de sensibilité présentées dans ce rapport, on va chercher à quantifier la sensibilité d'une concentration comme $[O_3]_{max}$ (ici, donc la fonction scalaire $H(X)$) par rapport aux paramètres du modèle. Les résultats sont exprimés en %/%. Par exemple, la sensibilité du pic d'ozone par rapport au taux de réaction de la première réaction du mécanisme chimique R_1 sera calculée par $(\partial[O_3]_{max}/\partial R_1)(R_1/[O_3]_{max})$. Le résultat sera alors représentatif du changement infinitésimal de R_1 pendant une heure (pour toutes nos simulations, le pas de temps physique utilisé).

2.2.2 Modélisation inverse

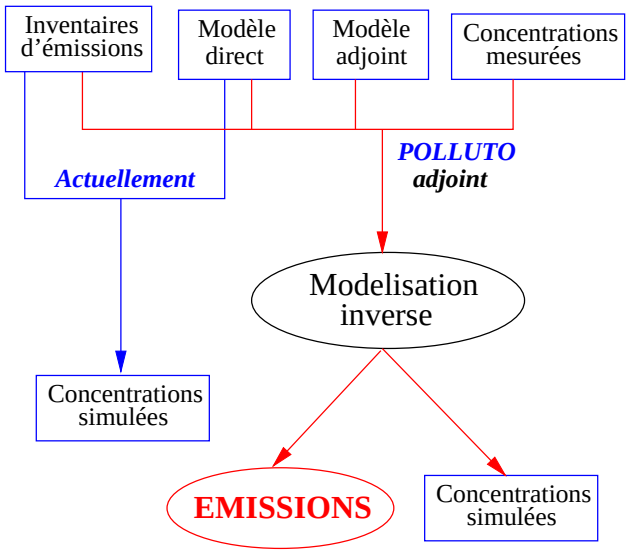


FIG. 2.1: *Modélisation inverse pour l'estimation des sources - Principe*

La mise en place de la modélisation inverse dans POLLUTO a comme but de mieux déterminer les émissions surfaciques disponibles utilisées comme paramètres dans le modèle. A ce jour, ces émissions sont issues de cadastres d'émissions à plus ou moins

bonne résolution spatiale et temporelle. Les études de sensibilité ont montré que ces données étaient particulièrement importantes pour la bonne simulation de concentrations. Le principe de la modélisation inverse est, dans ce cas, d'ajouter de l'information au système de modélisation: Prendre en compte, au cours d'une simulation, les valeurs de polluants mesurés. En minimisant la différence entre la concentration calculée et celle qui avait été mesurée en un point donné, on peut forcer le modèle à changer de trajectoire. Il faut cependant quelques degrés de liberté pour cela: en laissant la liberté au modèle de modifier des paramètres d'entrée, on peut donc finalement estimer la valeur du paramètre *qu'il aurait fallu* pour simuler exactement ce qui a été observé.
D'un point de vue algorithmique, et comparé à la Section précédente (adjoint pour la sensibilité), quelques hypothèses supplémentaires sont nécessaires. On suppose que l'on dispose de mesures, partielles, (observations) du vecteur d'état X_n. Ces observations sont prises en K couples (polluant, maille). Soit $O_n^{(k)}$ la k-ième observation (couple), qui porte sur l'espèce $s(k)$ et la boite $b(k)$, et $X_n^{(k)}$ la valeur correspondante simulée par le modèle (cette valeur dépend elle-même de la valeur de Y). Alors, en appelant N la longueur de la simulation, la modélisation inverse consiste à rechercher le jeu de paramètres Y^* qui minimise la fonction coût suivante:

$$H(Y) = \sum_{n=0}^{N} \sum_{k=1}^{K} w_{n,k} \left(O_n^{(k)} - X_n^{(k)} \right)^2$$

où $w_{n,k}$ sont des poids représentant les corrélations d'erreurs entre les différents points. Les paramètres Y permettent alors d'optimiser la simulation des valeurs observées. Le processus de minimisation par la méthode de Quasi-Newton nécessite à chaque pas de temps, le calcul du gradient de H et donc une intégration du modèle adjoint. Contrairement à la sensibilité, ou l'on ne cherche qu'à calculer S le gradient de H par rapport à Y, on va dans ce cas effectuer autant d'itérations qu'il est nécessaire (i.e selon la précision recherchée sur le résultat), pour minimiser au maximum S par variations successives de Y.

2.2.3 Assimilation de données

Introduction

Nous présentons ici, succinctement, les notions de base concernant les différentes techniques d'assimilation de données. Quelle que soit la méthode employée, le but est unique: *tenir compte de mesures pour décrire au mieux l'état de l'atmosphère, via l'utilisation d'un modèle.*

On dénombre deux grandes familles algorithmiques pour l'assimilation: **l'assimilation séquentielle** et **l'assimilation variationnelle**. Ces deux types d'assimilation ont chacune des avantages et inconvénients que l'on va caractériser de manière résumée dans la suite[1].

Assimilation séquentielle

Le principe de base de l'assimilation séquentielle est la prise en compte d'une observation au moment où celle-ci est disponible, un instant t. L'état prévu du modèle (l'ébauche) est alors corrigée et le nouvel état du modèle (l'analyse) sert pour le calcul à l'instant $t + \delta t$. La réactualisation de l'état du modèle est alors faite autant de fois qu'il y'a de données disponibles. Pour "approcher" au mieux de l'observation, des techniques de filtrage sont utilisées comme le **filtre de Kalman étendu** (EKF) et l'**Interpolation Optimale** (IO), (cf.p.125). l'EKF a comme principal avantage d'être (relativement) facile à mettre en oeuvre et surtout de fournir l'incertitude du résultat analysé à partir des erreurs d'observations et des erreurs modèles (cf. p. 127). Par contre, et de manière générale pour l'assimilation séquentielle, la propagation de l'information ne pourra se faire que de t à $t + \delta t$, i.e le nouvel état analysé ne peut dépendre que des observations "passées". Cela reste non problématique dans le cas d'une prévision, mais peut le devenir lorsque l'on cherche *a posteriori* à assimiler des données acquises sur toute une période (on veut alors que l'analyse à t soit construite à la fois avec les observations antérieures et postérieures à t).

Assimilation variationnelle

Le principe est ici d'ajuster globalement la trajectoire du modèle à toutes les observations disponibles sur la fenêtre temporelle d'assimilation. Dans ce cas, et contrairement à l'approche séquentielle, l'analyse va tenir compte à un instant t des observations antérieures et postérieures. Par cette approche, il faut définir une **fonction coût** qui représente la "distance" séparant les observations de la solution modélisée telle que:

$$J = \sum_j \alpha_j \left(y_j - y_j^0 \right)^2$$

où: y_j^0 représente les observations, y_j les valeurs modèles et α_j des "poids", représentatifs de la précision de l'observation. Comme l'unicité de la

1. Pour des informations détaillées et une bibliographie très complète, voir [Talagrand, 1997]

solution du modèle est liée aux conditions initiales, ces conditions vont servir de variables de contrôle. La technique employée est alors de minimiser J, en cherchant le minimum de sa dérivée. Déterminer itérativement le minimum de ce gradient d'un paramètre peut devenir très couteux en temps de calcul: il est alors possible de déterminer ce gradient de manière plus rapide en utilisant les **équations adjointes** du modèle. Les méthodes actuelles de résolution sont appelées **3D-VAR** et **4D-VAR** (incluant la dimension temporelle).

2.3 Développement

Le modèle POLLUTO a été développé "ligne à ligne" de code. Pour chaque "instruction" représentant un processus physique, l'équation a été différenciée au premier ordre, linéarisée. On arrive donc au modèle "linéaire tangent". Le passage du code "linéaire tangent" au code "adjoint" reste dans notre cas une transposition des opérations. Pour fixer les idées, la procédure est décrite sur un exemple simple ci-dessous.

□ Code direct

$$result = val1 + val2 \times val3 + val4$$

avec $val1$, $val2$ et $val3$ des paramètres du modèle que l'on souhaite "adjointiser" et $val4$ une constante.,

On linéarise autour des valeurs de $val1$, $val2$ et $val3$ pour obtenir le linéaire tangent. $val4$ étant une constante, sa dérivée est nulle et n'apparaitra donc pas dans la suite du calcul. Les variables $val1$, $val2$ et $val3$ sont donc des **variables direct d'entrée** et $result$ le résultat, i.e la **variable direct de sortie** de la procédure de calcul.

□ Code linéaire tangent

$$dresult = dval1 \ + \ val2 \times dval3 \ + \ dval2 \times val3$$

Pour finalement passer du code linéaire tangent au code adjoint, on utilise la propriété qu'une ligne de l'opérateur linéaire direct devient par transposition (hypothèse précédente sur le produit scalaire canonique), une colonne de l'opérateur adjoint. On prend donc le coefficient devant chacune des variables d'entrée (i.e $dval1$, $dval2$ et $dval3$) pour le mettre en facteur de la variable de sortie du linéaire tangent (i.e $dresult$).

□ Code adjoint

$$\begin{cases} aval3 &= aval3 + aval2 \times aresult \\ aval2 &= aval2 + aval3 \times aresult \\ aval1 &= aval1 + aresult \end{cases}$$

Dans ce cas, on a $aresult$ la **variable adjointe d'entrée** et $aval1$, $aval2$ et $aval3$ les **variables adjointes de sortie**. Pour respecter l'ordre d'actualisation des variables (extrèment important puisque l'on cumule les valeurs des variables adjointes), on notera que l'ordre des relations précédentes a été inversé par rapport à la formulation directe. Cela est particulièrement important lorsque, au sein de la même procédure, une variable voit sa valeur réaffectée plusieurs fois.

Dans POLLUTO, les fichiers du code ne contiennent que les versions *directes* et *adjointes*, même si ce dernier a été développé en grande partie, en transitant par le linéaire tangent.

Chapitre 3

POLLUTO: Gestion des entrées/sorties

3.1 Introduction

La conception du modèle POLLUTO a permis la mise en place de formats originaux de données en entrée. Ces formats ont été définis pour répondre aux contraintes suivantes:

- Les données ne doivent pas être à un format de "concepteur", mais à un format "utilisateur"
- Tous les fichiers doivent avoir une forme homogène, quel que soit le type de données.
- Les données doivent être extrèmement modulaires: un type de données se concrétise par un fichier.
- Les données doivent être facilement interchangées, voire modifiables

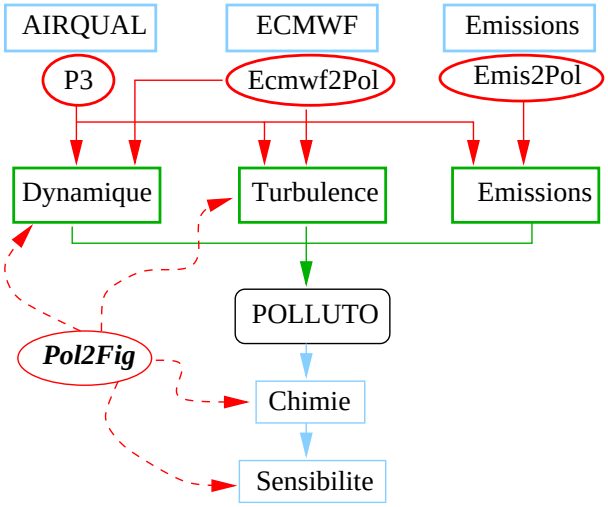


FIG. 3.1: *POLLUTO et les logiciels de pré- et post-processing*

Ce simple cahier des charges nous amènent aux définitions suivantes:

- Les fichiers de données sont en *ascii*
- Les fichiers séparent nettement les données de pilotage du modèle, de chimie, des émissions, de la dynamique.

Pour arriver à ce format d'entrée, différents outils logiciels supplémentaires ont été développés:

- Le logiciel *Azur2Polluto* permettant de convertir les données préparées pour le modèle A_3UR,
- Le modèle météorologique *Ecmwf2Pol* basé sur les champs de vents du Centre Européen.
- Le modèle d'émissions *Emis2Pol* et son adjoint, permettant de remonter de la sensibilité aux espèces vers la sensibilité aux secteurs d'activité.
- Le programme de gestion graphique *Pol2Fig* utilisant les logiciels du domaine public XMGR et GMT.

3.2 Azur2Polluto

Azur2Polluto a pour vocation de préparer des données d'entrée pour POLLUTO à partir des données binaires préparées pour effectuer une simulation avec A_3UR. Etant fortement dépendant des fichiers préparés pour A_3UR, ce logiciel adopte les formats imposés par les choix faits pour l'épisode en question. En utilisant ce logiciel pour préparer une simulation, les fichiers préparés utiliseront forcément le même maillage, le même pas de temps. Hormis la météorologie, les émissions et les mécanisme chimique générés par ce logiciel peuvent être remplacés par les autres logiciels *Emis2Polluto* et *Chimie2Polluto*.

3.2.1 Météorologie

Les données météorologiques pouvant être issues du modèle MERCURE, nous présentons un bref historique de ce modèle.

3.2.2 MERCURE

Historique

Le modèle MERCURE est une extension propre aux circulations atmosphériques du modèle ESTET du Laboratoire Nationale d'Hydraulique (Mattei et Simonin (1992)). Tous les calculs de mécanique des fluides sont résolus par ESTET, MERCURE contenant les paramétrisations et adaptations propres à l'atmosphère. Le développement de ce code a débuté en 1985 (Souffland (1985)). En 1988, Buty y introduit la paramétrisation de la turbulence, avec la mise en place d'un modèle $k-\epsilon$. En 1989, Elkhalfi fait une étude comparative hydrostatique/ non hydrostatique (sur un cas d'ondes de relief mesurées pendant la campagne Pyrex).

Caractéristiques

Ce modèle permet de simuler des écoulements autour de géométries complexes, par la résolution des équations de Reynolds (par décomposition des équations de Navier-Stokes). Les résultats permettent de retrouver tout au long d'un écoulement, en un point et à un instant donnés, toutes les caractéristiques du calcul, dont le champ de vent (u,v,w), l'energie et la dissipation turbulente, la pression, la température, etc...

Derniers développements

Des paramétrisations plus récentes permettent la prise en compte des processus de surface (Dupont (94)), le calcul de la vapeur d'eau (Dupont (93)), le calcul du rayonnement infrarouge (Musson-Genon (93)) et solaire (Musson-Genon (94)). A ce jour, il n'y a pas de paramétrisation pour la microphysique des nuages et les précipitations. La variable transportée est la température potentielle θ (conservative à travers des mouvements adiabatiques, ce qui n'est pas le cas de la température). Cette variable permet de plus de quantifier la stabilité atmosphérique. L'approximation anélastique est utilisée (permettant l'élimination des ondes acoustiques). Le calcul de la viscosité turbulente K est, au choix, déterminée par une fermeture en longueur de mélange L (Blackadar (1978)), ou $k-\epsilon$ (Launder et Spalding (1974)).

Format utilisé dans AIRQUAL et MERCURE

MERCURE et AIRQUAL ne travaillent pas sur le même type de maillage:

- MERCURE travaille sur un maillage curviligne et structuré, avec une prise en compte du relief. Le champs de vent est calculé par la méthode des caractéristiques. Les valeurs des vitesses sont alors données en chaque noeud du maillage,
- AIRQUAL peut travailler sur un maillage cartésien ou non structuré. L'advection des polluants est réalisée sous forme de différences de flux aux interfaces, entre les différentes mailles.

Le maillage AIRQUAL

Dans le cadre de simulations avec POLLUTO, nous n'utiliserons que les données prévues pour des maillages structurés: les méthodes d'advection sont plus robustes et plus simples (ce qui facilite la gestion de l'adjoint) et le temps de calcul moindre. Le maillage structuré est cartésien, à pas horizontal (x et y) constant, et à pas vertical (z) variable. Les données obtenus sont alors sous la forme:

- Densité, température, pression et humidité au centre des mailles
- Flux de masse et diffusivité horizontale au centre des interfaces.

3.2.3 Définition des variables

Ce logiciel utilise des fichiers de 'common' qui sont regroupés thématiquement:

- **emis.h**: Tableau des émissions surfaciques
- **output.h**: Tableaux pour la géométrie
- **parlib.h**: Paramètres et constantes
- **species.h**: Tableaux des espèces chimiques
- **traceur.h**: Tableaux pour les traceurs
- **mesh.h**: Maillage
- **param.h**: Paramètres de la simulation (date de début, de fin, nombre d'espèces, taille du maillage etc...)
- **speciat.h**: Tableaux des spéciations
- **time.h**: Gestion du temps
- **wmol.h**: Masses molaires des espèces

3.2.4 Organigramme

Un descriptif complet du logiciel est décrit dans les Tableaux 3.1 à 3.2. Ce logiciel est le seul qui n'a pas de routines communes avec POLLUTO.

P3MAIN	*Programme principal*
→RDPARC	*Codage sur le nom du fichier à traiter*
→IOSTOP	*Test d'arrêt*
→FMTOPEN	*Ouverture d'un fichier*
→P3AQMESH	*Fichier de maillage*
→→CHADD	*Adresse d'un fichier (hors répertoire courant)*
→→UTIVAL	*Valeur d'un entier*
→→UTRVAL	*Valeur d'un réel*
→→RDPARC	*Codage sur le nom du fichier à traiter*
→→IOSTOP	*Test d'arrêt*
→→FMTOPEN	*Ouverture d'un fichier*
→→CHECKGT	*Test de taille de tableau*
→→RDPARI	*Paramètres pour la simulation*
→P3AQCONT	*Lecture du fichier d'entrée 'controle' propre à AIRQUAL*
→→CHADD	*Adresse d'un fichier (hors répertoire courant)*
→→UTIVAL	*Valeur d'un entier*
→→UTRVAL	*Valeur d'un réel*
→→RDPARC	*Codage sur le nom du fichier à traiter*
→→IOSTOP	*Test d'arrêt*
→→FMTOPEN	*Ouverture d'un fichier*
→→LONG_L	*Longueur d'une chaine de caractère*
→P3CHEMIS	*Fabrication de la chimie*
→→CHADD	*Adresse d'un fichier (hors répertoire courant)*
→→RDPARC	*Codage sur le nom du fichier à traiter*
→→IOSTOP	*Test d'arrêt*
→→FMTOPEN	*Ouverture d'un fichier*
→→CHECKGT	*Test de taille de tableau*
→→UFMTOPEN	*Ouverture d'un fichier*

TAB. 3.1: *Mise en forme de données MERCURE (partie 1)*

→P3AQWMOL	*Lecture de la masse molaire de chaque espèce*
→→P3SPNUM	*Correspondance tableaux sur les espèces chimiques*
→→→IOSTOP	*Test d'arrêt*
→P3AQSPEC	*Spéciation*
→→CHADD	*Adresse d'un fichier (hors répertoire courant)*
→→UTRVAL	*Valeur d'un réel*
→→RDPARC	*Codage sur le nom du fichier à traiter*
→→FMTOPEN	*Ouverture d'un fichier*
→→P3SPNUM	*Correspondance nom espèce / indice tableau*
→P3AEMSN	*Emissions surfaciques*
→→CHADD	*Adresse d'un fichier (hors répertoire courant)*
→→RDPARC	*Codage sur le nom du fichier à traiter*
→→IOSTOP	*Test d'arrêt*
→→FMTOPEN	*Ouverture d'un fichier*
→→GTTPCO	*Transformation date vers code*
→→RDPARL	*Codage sur le nom du fichier à traiter*
→→UFMTOPEN	*Ouverture d'un fichier*
→→CHECKGT	*Test de taille de tableau*
→→P3AQEMIS	*Création des fichiers de sortie des émissions surfaciques*
→→→CHECKGT	*Test de taille de tableau*
→→→IOSTOP	*Test d'arrêt*
→→→P3SPNUM	*Correspondance nom espèce / indice tableau*
→→→GTTPCO	*Transformation date vers code*
→→DUFMTOPEN	*Ouverture d'un fichier*
→→P3AQENEW	*Création des fichiers de sortie des émissions surfaciques (nouvelle version)*
→→→CHECKGT	*Test de taille de tableau*
→→→P3SPNUM	*Correspondance nom espèce / indice tableau*
→→→GTTPCO	*Transformation date vers code*
→→P3NUMSP	*Correspondance nom espèce / indice tableau*
→→GTCOTP	*Transformation code vers date*
→P3APXVDEP	*Traitement du dépôt sec*
→→CHADD	*Adresse d'un fichier (hors répertoire courant)*
→→UTRVAL	*Valeur d'un réel*
→→RDPARC	*Codage sur le nom du fichier à traiter*
→→IOSTOP	*Test d'arrêt*
→→FMTOPEN	*Ouverture d'un fichier*
1 →→CHADD	*Adresse d'un fichier (hors répertoire courant)*
→→RDPARC	*Codage sur le nom du fichier à traiter*
→→RDPARL	*Codage sur le nom du fichier à traiter*
→→UFMTOPEN	*Ouverture d'un fichier*
→→P3AQBLH	*Traitement de la hauteur de la couche limite*
→→→RDPARC	*Codage sur le nom du fichier à traiter*
→→→IOSTOP	*Test d'arrêt*
→→→FMTOPEN	*Ouverture d'un fichier*
→→IOSTOP	*Test d'arrêt*
→→FMTOPEN	*Ouverture d'un fichier*
→→P3AQMERC	*Météo MERCURE*
→→→CHECKGT	*Test de taille de tableau*
→→→GTTPCO	*Transformation date vers code*
→→→GTCOTP	*Transformation code vers date*

TAB. 3.2: *Mise en forme de données MERCURE (partie 2)*

3.3 Ecmwf2Pol

Le modèle POLLUTO à été initialement défini pour utiliser les champs météorologiques issues de simulations MERCURE. En pratique, et pendant la durée du contrat, nous n'avons pas disposé de données permettant de valider correctement POLLUTO. Il a donc été décidé de trouver une autre source. Les données du Centre Européen (ECMWF) ont été choisies pour:

- Couverture spatiale sur l'Europe,
- Accès aux données pour de très longues périodes,
- Résolution verticale proche des maillages MERCURE usuellement utilisés pour les simulations des processus de couche limite.

Des différences conceptuelles sont cependant importantes:

- Les données MERCURE sont issues de simulations sur des domaines proches de ceux utilisés par POLLUTO (avec $\Delta x \approx 2$km), alors que les données ECMWF sont disponibles avec une résolution de $1^o \times 1^o$ ($0{,}5^o \times 0{,}5^o$ depuis 1998). Les champs ne sont donc pas à la même échelle et les données ECMWF ne représentent que des valeurs très moyennes, y compris au niveau de la prise en compte du relief.
- Certaines données météorologiques ne sont pas fournies par ECMWF comme les données turbulentes. Indispensables pour les simulations POLLUTO, il faut donc les recalculer:
  - Calcul de l'humidité spécifique et de la température potentielle (y compris virtuelle θ_v)
  - Calcul de la hauteur de la couche limite
  - Paramétrisation de la vitesse de rugosité u_*, des profils de diffusivité turbulente K_z

3.3.1 Diffusivité turbulente

Détermination de K_z

On définit la vitesse de rugosité u_* et le flux de chaleur sensible Q_0 tel que:

$$u_* = \sqrt{C_{DN}^2 . F_m . |u|^2}$$

$$Q_0 = -u_* \theta_* = -C_{DN}^2 . F_h . \frac{|u|}{PrN} . \Delta\theta$$

$$E_0 = -u_* q_* = -C_{DN}^2 . F_q . \frac{|u|}{PrN} . \Delta q$$

F_m and F_h sont les fonctions de Louis functions avec C_{DN} le coefficient de trainée neutre, défini par $C_{DN} = k/\left[ln\left(z/z_{0m}\right)\right]$, et $|U| = |U(z)|$, $\Delta\theta = \theta(z) - \theta(z_{0h})$. F_m et F_h sont définies à partir du nombre de Richardson de couche, lui-même défini par:

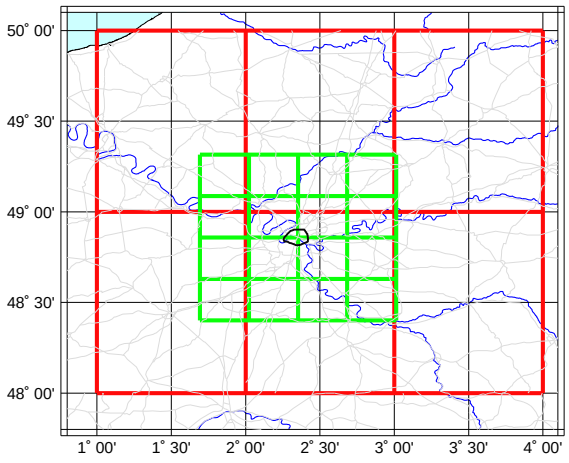


FIG. 3.2: *Représentation du domaine de simulation POLLUTO encadré par le maillage du Centre Européen. Paris est au centre du domaine POLLUTO.*

$$R_{ib}(z) = \frac{g\ z}{\theta_v(z)} \frac{\Delta\overline{\theta_v}}{\Delta|U|^2}$$

En considérant une différenciation entre les longueurs de rugosité dynamiques et thermiques, on a:

$$F_m = 1 - \frac{bR_{ib}}{1 + C_m|R_{ib}|^{1/2}} \quad \text{si } R_{ib} \leq 0$$

$$F_m = \frac{1}{(1 + b'R_{ib})^2} \quad \text{si } R_{ib} > 0$$

$$F_h = 1 - \frac{bR_{ib}}{1 + C_h|R_{ib}|^{1/2}} \left[\frac{ln(z/z_{0u})}{ln(z/z_{0t})}\right] \quad \text{si } R_{ib} \leq 0$$

$$F_h = \frac{1}{(1 + b'R_{ib})^2} \left[\frac{ln(z/z_{0u})}{ln(z/z_{0t})}\right] \quad \text{si } R_{ib} > 0$$

avec C_m et C_h tels que:

$$C_{m,h} = C_{m,h}^* . C_{DN}^2 . b . \left[\frac{ln(z/z_{0m})}{ln(z/z_{0h})}\right] \left(\frac{z}{z_{0m,h}}\right)^{p_{m,h}}$$

La première hauteur sur la verticale est choisie comme $z_0 = 0$, et on a donc $\Delta\overline{\theta_v} = \overline{\theta_v}(z) - \overline{\theta_v}(z_{0h})$ et $\Delta|U| = |U|(z)$ (par définition $|U|(z_0) \approx |U|(z = 0) = 0$). Les coefficients $C_{m,h}^*$ et $p_{m,h}$ sont donnés. Les données du Centre Européen contiemment les valeurs de u_* et Q_0. Il faut maintenant calculer une longueur de mélange, telle que:

$$l_{mix} = \frac{k(z + z_{0m})}{1 + k\left(\frac{z + z_{0m}}{\lambda}\right)}$$

Finalement, on a, à chaque altitude, une valeur du coefficient de diffusion verticale (dynamique et thermique) par la relation:

$$K_{zM} = l^2 . \left[\left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z}^2 \right) \right]^{1/2} . F_m$$

$$K_{zH} = l^2 . \left[\left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z}^2 \right) \right]^{1/2} . F_h$$

Longueur de mélange

La difficulté est d'évaluer correctement λ pour cette longueur de mélange. Une mauvaise estimation du gradient de θ est un des problèmes liés à la faible résolution verticale des profils du Centre Européen. Dans notre cas, et en se référant aux données fournies par AIRQUAL (cas-test Juin 1995), une compensation peut être faite avec la valeur choisie de l_{mix}. Trois méthodes ont été testées, reportées sur la Figure 3.3.

1. La méthode reprise par Musson-Genon (1995), et donnant la relation simple λ=2.5/Δz.
2. La relation de Holstlag and Boville (1993) telle que λ=30+270 exp[1.-Δz/1000]
3. Une valeur fixe, choisie arbitrairement, représentative de la période (mais aussi de la résolution verticale), dans notre cas λ de 30 à 80m (Louis, 1979, utilise λ=100 pour ses tests).

Les valeurs de l_{mix} sont présentées sur la figure 3.3. La situation (1) a rapidement été écartée: la résolution verticale est certainement trop faible pour cette application directe des principes 'bulk' et la longueur de mélange semble irréaliste. C'est le même constat pour la solution (2), en ayant cependant des résultats un peu plus proche des profils de référence (AIRQUAL, Juin 1995). Finalement, c'est le principe (3) qui a été retenu, qui, quoique que constant, est le plus robuste pour l'estimation des valeurs de K_z.

La détermination des profils de K_z nécessite le calcul du cisaillement de vent. Or, il apparait souvent que les vents dans la couche de surface sont largement sous-estimés dans les champs ECMWF. Un controle de minimum de K_z est donc effectué: des tests de simulation ont montré que des valeurs de K_z inférieures à 0.4-0.5 m^2/s provoquait une accumulation de polluants dans la première maille verticale irréaliste et conduisant le solveur chimique à des valeurs trop grandes, ne lui permettant plus de converger.

Pour le cas particulier de la première maille, la relation suivante est appliquée:

$$K_z = k u_* z$$

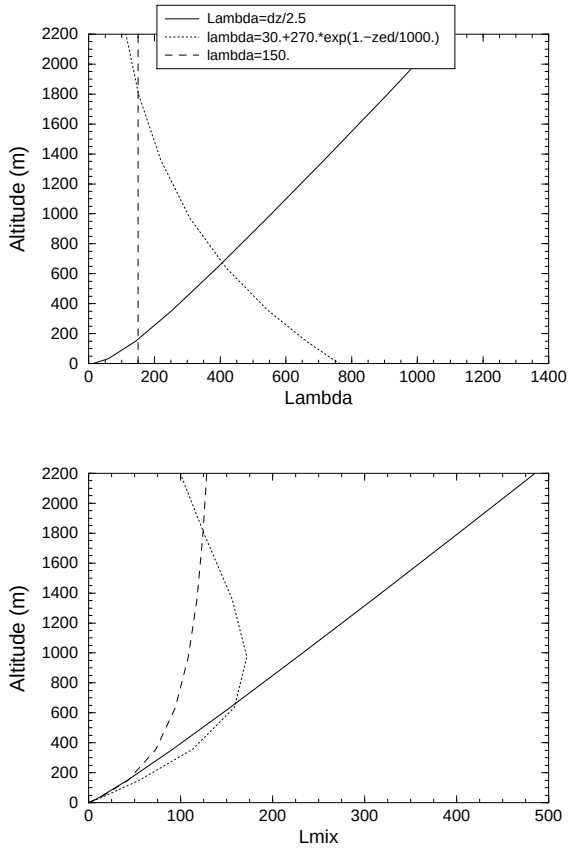


FIG. 3.3: *Valeurs de λ et de longueur de mélange l_{mix} prises en compte lors de la paramétrisation de la diffusivité verticale K_z*

Les valeurs de u_* (données ou re-estimées) garantissent généralement des valeurs réalistes pour la première maille. On notera cependant que cette valeur de K_z dans la première maille est certainement le paramètre le plus sensible pour une simulation correcte des concentrations de polluants.

3.3.2 Organigramme de *Ecmwf2Pol*

Routines	Fonctions
Ecmwf2Pol	Programme principal
Ecmwf2Pol_tutor_date	*Tutorial pour la date*
Ecmwf2Pol_tutor_time	*Calcul du compteur temporel*
Ecmwf2Pol_tutor_mesh	*Tutorial pour la maillage horizontal et vertical*
Ecmwf2Pol_readsurf	*Lecture des données ECMWF de surface*
Ecmwf2Pol_readprof	*Lecture des données ECMWF profils verticaux*
Ecmwf2Pol_recalage	*Ajustement des données sols et profils*
1 Ecmwf2Pol_profsup	*Calcul de données supplémentaires (θ, θ_v, $\|U\|$, altitude, cisaillement de vent, densité de l'air, humidité spécifique, u_*)*
Ecmwf2Pol_blh	*Calcul de la hauteur de la couche limite $\overline{h}$*
Ecmwf2Pol_kz_lmix	*Calcul des profils de diffusivité turbulente K_z*
Ecmwf2Pol_file	*Ecriture des résultats sur fichier au format POLLUTO*

TAB. 3.3: *Liste des routines utilisées dans Ecmwf2Pol*

3.4 Emis2Polluto

3.4.1 Présentation

Tout comme les données météorologiques, l'absence de données au format AIRQUAL nous a contraint à développer un logiciel indépendant pour les émissions surfaciques, nommé *Emis2Polluto*. L'intérêt de disposer de ce type de modèle est de pouvoir générer des fichiers horaires d'émissions sur n'importe quelle période et, surtout, n'importe quel domaine de calcul. En bref, ce logiciel peut remplacer la partie 'émissions' de *Azur2Polluto*.
Ce modèle est basé sur les fichiers de distributions spatiales et de spéciations du programme GENEMIS, mais aussi des données CITEPA, et d'informations contenues dans l'article de Sallès *et al.* (1992). En dehors du fait de pouvoir créer des émissions surfaciques sur toute période et tout domaine, le fait de pouvoir créer ses propres émissions a permis deux points particuliers:

- La mise en place se fait à partir de fichiers *ascii* constituant la distribution des masses émises, les spéciations pour l'aggrégation, la désaggrégation etc... Tous ces renseignements ont été déportés du code lui-même et placés dans des fichiers de paramètres. Il est donc possible à l'utilisateur de modifier ses émissions sans avoir à modifier le programme, uniquement en modifiant les coefficients des matrices.
- Le fait d'avoir créé la procédure d'aggrégation nous a permis d'écrire en parallèle l'**adjoint**. Cela s'avère particulièrement intéressant dans le cas d'études de sensibilité: on peut non seulement obtenir des résultats en fonction des espèces modèles employées, mais aussi les présenter sous la forme d'origine des émissions, c'est à dire par secteurs d'activité.

Les données utilisées par secteurs d'activité sont celles de CITEPA, et ne concernent que l'Ile de France. Pour utiliser le modèle sur d'autres régions, il faut revoir l'organisation des masses émises par département. L'adaptation du modèle à une autre région ne dépend donc que d'un seul fichier de données *'e_annual'*. Le tableau 3.4 regroupe les noms des fichiers que l'utilisateur doit avoir pour fabriquer un fichier d'émissions. Externes au programme, ces fichiers peuvent être adaptés facilement (tableaux ascii). Les routines du logiciel sont explicitées dans le Tableau 3.5, p.33.

Nom du fichier	**Fonction**
Em2Pol_param	Informations / paramètres
e_names→	Noms des variables
e_speciation	Spéciation par secteurs
e_diurnal	Profils diurnes
e_weekly	Profils hebdomadaires
e_seasonal	Profils saisonniers
e_annual	Donnees annuelles
e_agglo	Spéciation NAPAP → espèce modèle MELCHIOR
e_Melc2MoCA	Correspondance NAPAP → espèces vraies → MoCA

TAB. 3.4: *Tableau des fichiers de paramètres utilisés par le programme Emis2Polluto*

3.5 Gestion graphique des résultats

La première version de POLLUTO utilisait le logiciel graphique IDL. Ce logiciel n'étant utilisable que sous license, il a paru indispensable de pouvoir aussi utiliser des logiciels du domaine public. Il existe donc deux possibilités pour préparer des figures avec les fichiers de résultats:

- Création de fichiers de sorties et des programmes (incluant les tailles des tableaux, les titres) permettant de les relire sous IDL
- Création de fichiers de sorties et lecture a posteriori avec le logiciel Fortran *Pol2fig*, pour création de figures pour GMT et Xmgr.

On notera cependant que d'un point de vue pratique, le choix *Pol2fig* reste le plus abouti, le plus modulaire

Programme principal	Routines Fortrans	Fonctions
Emis2Polluto		*Programme principal*
	Em2Pol_ReadData	*Lecture des fichiers de spéciations, géographie, etc...*
	Em2Pol_DirInit	*Initialisation des tableaux utilisés en mode direct*
	Em2Pol_Sect2Mesh	*Passage des régions aux mailles du modèle*
	Em2Pold_Desag	*Désagrégation des espèces modèles*
	Em2Pold_Reaff	*Réaffectation de certaines espèces modèles NAPAP dans d'autres classes NAPAP plus proches des espèces modèles MoCA*
	Em2Pold_Agg	*Aggrégation des espèces modèles*
	Em2Pold_file	*Création des fichiers pour le modèle*
	Em2Pold_Adjread	*Création des fichiers pour le modèle*
	Em2Pol_AdjInit	*Lecture du fichier de sensibilité issu d'une simulation*
	Em2Pola_Agg	*Adjoint de la phase d'aggrégation*
	Em2Pola_Reaff	*Adjoint de la phase de réaffectation*
	Em2Pola_Desag	*Adjoint de la phase de désaggrégation*
	Em2Pol_Adj_file	*Ecriture des résultats de sensibilité par secteurs d'activités*

TAB. 3.5: *Liste des routines de Emis2Polluto*

et le plus facile d'emploi. Toutes les Figures de résultats présentés dans ce document ont été générées avec *Pol2fig*, puis Xmgr et les scripts GMT développés pour POLLUTO.

3.5.1 Gestionnaire graphique sous IDL

Le principe de fonctionnement d'IDL nécessite d'avoir des fichiers de paramètres, généralement avec l'extenbsion ".pro". Dans ces fichiers sont contenus la taille des tableaux à lire et le nom des fichiers de résultat. Ce principe peut devenir particulièrement pénible pour les nerfs lorsque l'on veut faire des simulations avec des noms de fichiers différents, des maillages différents. Deux routines ont donc été développées, créeant automatiquement ces fichiers ".pro" avec les informations de la simulation en cours. Cette option, de par sa lourdeur de gestion, est en mode "commenté" dans le modèle. Cependant, l'utilisateur voulant absolument cet outil pourra remettre l'appel des routines "pidl2d.f" et "pidl3d.f" dans la routine "pinall.f". On notera que ces visualisations ne sont prévues que pour les polluants dont les fichiers de sortie sont crées (visualisations des données d'entrée non prévue). La motivation pour laisser cette option dans le modèle est uniquement celle d'offrir un choix de plus, mais est fortement déconseillée en pratique.

3.5.2 Le gestionnaire graphique *Pol2fig*

La mise en place d'une seconde possibilité d'exploitation des résultats permet de gérer tous les choix d'illustration après une simulation. Ce logiciel, développé en même temps que le modèle, utilise quelques unes de ses routines. Ainsi, toute évolution de POLLUTO pourra être directement répercuté sur ce logiciel. De plus, ce logiciel permet de plus de visualiser les fichiers d'entrée: la météorologie et les émissions. Les deux logiciels graphiques choisis sont:

- ACEgr (ou XMGR) pour les tracés sous forme de courbes.
- GMT pour les tracés sous forme de surfaces, isocontours, cartes.

Les logiciels ont été choisis pour leur facilité d'utilisation, mais aussi leur facilité d'installation. On peut les trouver gratuitement aux adresses suivantes:

- `ftp://ftp.teleport.com/pub/users/pturner/acegr/`
- `http://imina.soest.hawaii.edu/gmt/`

On notera de plus, que ces deux logiciels sont automatiquement fournis avec la plupart des distributions LINUX actuelles.

Tutorial utilisateur

Un tutorial utilisateur se met en place au lancement du programmme. Le premier choix concerne la variable à afficher, tel que:

- Variables météorologiques d'entrée: on visualise les champs qui seront utilisés pour la simulation (cela permet un controle rapide de toutes les variables avant de lancer une simulation). Sont prévues: la température, l'humidité spécifique, la densité de l'air, K_z, la pression, le module et la direction du vent, la hauteur de la couche limite (non utilisée directement dans le modèle).
- Les concentrations issues d'une simulation. Sont prévues: l'ozone O_3, les oxydes d'azote NO et NO_2, les NOx et Ox.
- Les résultats de sensibilité. Sont prévus: Les émissions par espèces modèles ou secteurs d'activité,

K_z, les taux de réactions du mécanisme MoCA, la température, la pression, le module et la direction du vent et la vitesse verticale diagnostiquée lors de la simulation.

Après ce choix, le programme lit les fichiers concernés, en y ajoutant systématiquement les fichiers de vent (pour une eventuelle visualisation sous forme de carte). Le choix suivant concerne le type de visualisation, tel que:

- Série chronologique sur une colonne
- Profil sur une colonne à un instant donné
- Vue à un instant donnè dans un plan horizontal

Le choix (1) demande les coordonnées x et y de la maille. Le choix (2) demande les coordonnées x et y de la maille, ainsi que l'heure sur la période parmi celles lues en entrée, et le choix (3) demande l'heure ainsi que le niveau vertical (en fonction du maillage d'entrée). Dans le dernier cas, le champ de vent sous forme vectorielle ainsi qu'une cartographie, sont superposés lors de l'utilisation de GMT.

Execution de *pol2fig*

L'utilisateur de *pol2fig* doit lancer le programme dans le répertoire ou a été réalisée la simulation avec POLLUTO. En effet, ce logiciel gère la fabrication des figures à partir du fichier de paramètres du modèle. De plus, permettant de visualiser la météorologie et les émissions employées, les fichiers doivent être accessibles. La commande `pol2fig` affiche le menu suivant (par exemple ici une simulation de trois en Août 1998 sur Paris):

```
-------------------------------------------------
                P O L L U T O  2  F I G
-------------------------------------------------
-- Parameter file -> plt_par
-- Geometry -> ECMWF2Meso_LatLon_070898_15x09
    Mesh x-y-z ->  15x 9x 6

------------------ Time tables ---------------------
-- Starting    :  7 8 1998 - 0h
-- Ending      :  9 8 1998 - 22h
-- Sensitivity :  7 8 1998 - 15h
-- Total number of hours ->  71

-----------------TYPE OF PARAMETER----------------------

- Meteorological input data.............................1
- Surface emissions input data..........................2
- Chemical output data..................................3
- Sensitivity output data...............................4
-------------------------------------------------------
```

Organigramme

L'organigramme de *Pol2fig* est présenté dans le Tableau 3.6.

POL2FIG	*Programme principal*
→POL2FIG_PARAM	*Lecture du fichier de paramètres*
→→PULONG	*Longueur d'une chaine de caractère*
→POL2FIG_GEOM	*Lecture de la géométrie*
→POL2FIG_TIME	*Gestion dutemps*
→→SPLITDATE1	*Gestion de dates*
→→SPLITDATE2	*Gestion de dates*
→→GTTPCO	*Gestion de dates*
→→→IOSTOP	*Test d'arrêt*
→POL2FIG_TUTOR	*Tutorial utilisateur*
→→POL2FIG_RWIND	*Dans tous les cas, lecture du champs de vent pour superposition aux résultats sur cartes*
→→→GTTPCO	*Gestion de dates*
→→POL2FIG_TUTM	*Gestion des lectures pour la météo*
→→→POL2FIG_R4D	*Lecture du fichier météo 4D choisi*
→→→→GTTPCO	*Gestion de dates*
→→→POL2FIG_REAFF	*Réaffectation du tableau en fonction de la période*
→→→POL2FIG_R3D	*Lecture du fichier météo 3D choisi*
→→→→GTTPCO	*Gestion de dates*
→→POL2FIG_TUTE	*Lecture des émissions*
→→→GTTPCO	*Gestion de dates*
→→POL2FIG_TUTX	*Lecture de la chimie*
→→→POL2FIG_R4C	*Lecture du fichier chimie 4D choisi*
→→→→PULONG	*Longueur d'une chaine de caractère*
→→→→GTTPCO	*Gestion de dates*
→→→PULONG	*Longueur d'une chaine de caractère*
→→POL2FIG_TUTS	*Lecture des résultats de sensibilité*
→→→PULONG	*Longueur d'une chaine de caractère*
→→→POL2FIG_RSEMIS	*Lecture des sensibilités aux émissions*
→→→POL2FIG_RSRA	*Lecture des sensibilités aux taux de réactions*
→→→→PULONG	*Longueur d'une chaine de caractère*
→→→→SUB_TRI	*Tri*
→→→POL2FIG_R4D	*Lecture de la sensibilité à un paramètre 4D*
→→→POL2FIG_RSDD	*Lecture de la sensibilité au dépôt sec*
→→→→GTTPCO	*Gestion de dates*
→→POL2FIG_WTS	*Gestion de la création d'un fichier graphique de série temporelle*
→→→POL2FIG_SITE	*Choix du site d'extraction*
→→→→PULONG	*Longueur d'une chaine de caractère*
→→→PULONG	*Longueur d'une chaine de caractère*
→→POL2FIG_WPR	*Gestion de la création d'un fichier graphique de profil vertical*
→→→POL2FIG_SITE	*Choix du site d'extraction*
→→→POL2FIG_OUT	*Recherche de la date dans le fichier de résultat*
→→→→GTTPCO	*Gestion de dates*
→→→PULONG	*Longueur d'une chaine de caractère*
→→→GTCOTP	*Gestion de dates*
→→→→IOSTOP	*Test d'arrêt*
→→POL2FIG_WMAP	*Gestion de la création d'un fichier graphique sous forme de carte iso-altitude*
→→→POL2FIG_OUT	*Recherche de la date dans le fichier de résultat*
→→→GTTPCO	*Gestion de dates*
→→→GTCOTP	*Gestion de dates*
→→→PULONG	*Longueur d'une chaine de caractère*

TAB. 3.6: *Logiciel de visualisation graphique Pol2fig*

Chapitre 4

POLLUTO: Structure informatique

Ce chapitre est consacré à la structure informatique de POLLUTO. Même susceptible de modifications, les informations se veulent les plus nombreuses possibles sur le modèle dans sa version de Septembre 2000. On trouvera donc dans la suite:

- Une liste de questions/réponses essayant de couvrir quelques interrogations que pourrait avcoir un utilisateur
- Un organigramme simplifié donnant la gestion globale du modèle lors du lancement du code
- Des organigrammes commentés pour chacunes des grandes parties du modèle
- Un glossaire reprenant (dans l'ordre alphabétique) la fonctionnalité précise de chaque routine.

4.1 Questions/Réponses

- Pourquoi deux solveurs chimiques disponibles?:
  Le modèle a été initialement développé avec le solveur QSSA. Par la suite, a été implanté le solveur TWOSTEP. Ce dernier s'est avéré à la fois plus robuste, plus précis et plus rapide (notamment car QSSA demande au minimum 3 itérations alors qu'une unique itération Gauss-Seidel avec TWOSTEP permet d'arriver à la précision désirée). Il est donc fortement conseillé d'utiliser TWOSTEP, même si informatiquement QSSA reste utilisable.
- Pourquoi pas de lecture séquentielle des données?:
  Lors de la construction du modèle, le choix a dû être fait entre lecture complète des données (code rapide mais taille mémoire importante) ou séquentielles (code lent, car "swap", mais taille du modèle allégée). La complexité de la gestion du temps et des tableaux avec le modèle adjoint a permis de trancher: une lecture globale permet une meilleure assurance sur la gestion des tableaux de données à la fois en direct et inverse. De plus, la taille des tableaux de météo reste tout à fait gérable sur les machines actuelles. Enfin, l' de données qui demande d'estimer la trajectoire du modèle sur des fenêtres temporelles plus ou moins importantes ne peut qu'en être facilitée si toutes les données sont disponibles lors du calcul.
- Pourquoi lire des fichiers de vent en u et v?:
  Le modèle fonctionne en flux de masse pour la gestion du transport des polluants, d'une maille à l'autre. Dans la mesure ou POLLUTO est amené à utiliser en entrée des données dynamiques d'horizons divers, et sachant que la plupart des modèles méso-échelles expriment leurs résultats en composantes du vent u et v, il a semblé plus logique d'utiliser ce format en entrée.
- Pourquoi recalculer la vitesse verticale?:
  Indispensable pour conserver la masse maille par maille, des tests nous ont montrés (sur données ECMWF) que cette quantité n'était pas toujours assez précise. Il est donc plus robuste (et peu couteux) de la recalculer.
- Quelle est la diffusion verticale utilisée?:
  La diffusivité turbulente verticale reste un point sensible lors d'une simulation. Elle est à l'heure actuelle prise en compte sous la forme classique de profils d'échanges locaux de K_z. Des récentes études ont montré que cette formulation ne reflétait pas la réalité. Cela reste cependant ce qu'utilise la majorité des modèles météorologiques actuels.
- Quelles infos à l'écran pendant la simulation?:
  La routine gérant les impressions à l'écran doit permettre à l'utilisateur de détecter en direct un problème. Concernant la résolution de chimie-transport en mileu urbanisé, il a été choisi d'exprimer les résultats sous la forme de profils pour les espèces choisies par l'utilisateur en sortie, plus une carte des valeurs d'ozone en surface. Cet affichage se fait à chaque pas de temps physique.
- Comment faire une étude de sensibilité?:
  Le but, lors du développement de POLLUTO, a été d'adjointiser le maximum de paramètres du modèle: en tout cas, les plus pertinents pour les études de chimie-transport. L'utilisateur n'a donc pas besoin d'avoir des connaissances en modélisation adjointe

pour faire ce type d'étude. Il n'y a qu'a lancer le modèle qui le propose en choix de simulation.

4.2 Organigramme simplifié

POLLUTO	*Programme principal*
→PINALL	*Initialisation globale et lecture des données*
→PSDIR	*Simulation en mode direct*
→PINADJ	*Initialisation si mode adjoint*
→PSADJ	*Simulation en mode adjoint*
→PREADJ	*Ecriture des résultats si mode adjoint*
→PISC3D	*Simulations directes en mode scénario 3D*
→PISCEN	*Simulations directes en mode scénario 1D ou 2D*
→PMODINV	*Modélisation inverse*
→PIMEMC	*Test de la mémoire nécessaire*
→PTESTAD	*Test de l'adjoint*
→PICFL	*Test du CFL pour le choix du pas de temps*

TAB. 4.1: *Tutorial principal de POLLUTO v5*

L'organigramme simplifié (Tableau 4.1) est avant tout un tutorial utilisateur qui va gérer le choix de départ (simulation, directe, adjointe, divers tests possibles) avant le lancement de toute simulation. Le résultat se traduit à l'écran par la bannière suivante.

```
-------------------------------------------------------
            P O L L U T O   v.5
-------------------------------------------------------

* Direct simulation.....................................1
* Adjoint simulation....................................2
* Scenario (3D direct) .................................3
* Scenario multi (1D and 2D direct).....................4
* Inverse modelling for NOx/VOCs estimation............5

* Checking memory and tables sizes.....................10
* Checking adjoint code................................11
* Checking CFL before run..............................12
```

4.3 Nomenclature des fichiers d'entrée

Par "fichiers d'entrée", on dénomme tous les fichiers nécessaires à une simulation. Que ce soit pour le mécanisme chimique, les émissions surfaciques, la météorologie ou les conditions initiales et limites, la nomenclature mise en place doit être impérativement respectée.

4.3.1 Quelques choix

Quelques choix particuliers, différents de ceux faits pour le modèle AIRQUAL, ont été faits:

- De manière à avoir une portabilité totalement sûre du modèle mais aussi de ses fichiers de paramètres et de données, tous les fichiers sont en *ascii*.
- On ne met en place qu'un seul fichier de paramètre qui pilote tous les autres choix
- La chimie est codée de manière à avoir un mécanisme complètement externe au modèle (contrairement à AIRQUAL qui demande à réecrire le module Fortran contenant la chimie, puis à recompiler le modèle à chaque modification). L'utilisateur peut donc facilement changer des réactions, voire changer de mécanisme. On peut donc aussi changer de solveur sans avoir à refaire le mécanisme.
- Les données météorologiques de vent sont données en composantes du vent u et v, contrairement à AIRQUAL qui demande directement des flux de masse. Ce choix permet d'utiliser (éventuellement) plus facilement d'autres types de données météorologiques, sachant que la plupart des modèles méso-échelles donnent des résultats en composantes du vent.

4.3.2 Fichier de paramètres

C'est le fichier pivot d'une simulation. C'est le seul fichier dont le nom est imposé à l'utilisateur: 'plt_par'. Il ne fait qu'indiquer le nom des fichiers dont va avoir besoin le modèle, en reliant des mots-clés aux noms de ces fichiers. 'plt_par' doit impérativement être dans le repertoire ou l'on effectue la simulation. Ce n'est pas le cas des fichiers d'entrée ou des fichiers de sortie, qui peuvent être déportés. De nombreux mots-clés ont été créés de manière à 'paramétrer' les noms des fichiers. Il n'y a donc jamais à devoir modifier le code si l'on veut effectuer des cas-tests différents. Dans le fichier de paramètres, les noms des mots-clés sont censés représenter leur fonction. Pour éviter tout risque d'ambiguité, une ligne de commentaires est ajoutée. Pour avoir une lecture tout à fait sûre des noms des fichiers, un principe d'écriture est à respecter:

- □ Première colonne = # : tout ce qui suit sur la ligne est un commentaire et ne sera pas pris en compte par le programe
- □ Première chaine de caractère suivie d'un =: on affecte la valeur d'une entier ou d'un réel à un mot clé
- □ Première chaine de caractère suivie d'un >: on affecte une chaine de caractère à un mot clé

Les mots-clés sont les explicités dans l'exemple ci-dessous:

```
#-------------------------------------------------------
1
#-------------------------------------------------------
# Log file
flog > Simu
#--------- PARAMETERS FOR THE TIME
# Starting date
  idatestart = 98080700
# Ending date
  idateend = 98080923
# Inverse of Physical Time Step (1/hour)
  nphour = 6
# Printout frequency (Number of Physical Time Steps)
  nprint = 6
#--------- PARAMETERS FOR THE GEOMETRY
# Latitude of the city
  xlat = 48.85833
# Longitude of the city
  xlon = 2.348333
#--------- FLAGS FOR PROCESSES TO USE
# Option for emissions reading (yes=1, no=0)
  iopemis = 1
# Advection (yes=1, no=0) ok
  iopadv = 1
# Vertical diffusion (yes=1, no=0) ok...
  iopvert = 1
# Dry deposition (yes=1, no=0)
  idrydep = 1
# Chemistry (yes=1, no=0) ok
  iopchmy = 1
#--------- PARAMETERS FOR THE OUTPUT RESULTS
# Screen printout (yes=1, no=0)
  imute = 1
# File printout (yes=1, no=0)
  isaverun = 1
#--------- PARAMETERS FOR THE ADJOINT USE
# Date of the sensitivity calculation
  idatesty = 98080715
  specsty > O3
  ixsty = 8
  iysty = 5
  izsty = 1
# Simulation levels and number of phys steps/level
  nlevsim = 3
#--------- PARAMETERS FOR THE DYNAMIC
# Multiplicative coefficient for nocturnal values of Kzm
  xnoctkzm = 1.
#--------- PARAMETERS FOR THE CHEMISTRY
# Number of chemical step in a physical step
  ichemstep = 10
# Choice for the stiff ODE solver: QSSA=1, TwoStep=2
  isolver=2
# Number of QSSA iterations per chemical step
  nitqssa = 3
# Number of Gauss-Seidel iterations
# per chemical step for TwoStep
  nitgseid = 1

#-----------------  INITIAL FILES  -----------

# Directory of initial files and output results files
dirout >  ./
#
# Output concentration file
fnout > K_EsqPOI2_P7

#--------------------CHEMICAL DATA FILES

# Emission file (molec/cm2/s) per day type
fnemis > Pol_Emis_15x09

# File containing the name of output species
fnoutspec > POXoutsp.plt
# Informations about the sensitivity function
fnsens >  Pol_Sty.plt
# Initial concentrations (molec/cm3)
fninit >   POXinic.plt
# File of names of species
fnspec > POXspec.plt
# File containing preprocessed reactions
fnchem >  POXmech.plt
# File containing stoichiometric coefficients
fnstoi >  POXstoe.plt
# File containing tables of reaction rates
fnrates > POXrera.plt
# Advected species and their diurnal concentrations (ppb)
fnimport > POx_bound.plt
# Dry deposition resistance (tabulated for MoCA)
fnddr > Pol_DepResist
# Definition of families
fnfamilies >  Pol_families.plt

#---------------------GEOMETRY
# Infos about geometry
fngeometry > Pol_ECMWF_mesh_070898_15x09x06

#---------------------METEOROLOGICAL DATA FILES
#------------- 2D files
# leaf area index
fnlai > Pol_ECMWF_LAI_070898_15x09x06
# Hourly cloud cover (0-1)
fncloud > Pol_ECMWF_cloud_070898_15x09x06
# Drag coefficient
fndrag > Pol_ECMWF_Cdra_070898_15x09x06
# Friction velocity u* (m/s)
fnustar > Pol_ECMWF_ustar_070898_15x09x06

#------------- 3D files
# Hourly zonal wind component (m/s)
fnu > Pol_ECMWF_Cptu_070898_15x09x06
# Hourly meridional wind component (m/s)
fnv > Pol_ECMWF_Cptv_070898_15x09x06
# Hourly temperature (C)
fntemp >   Pol_ECMWF_Temp_070898_15x09x06
# Hourly pressure (Pa)
fnpres > Pol_ECMWF_Pres_070898_15x09x06
# Hourly specific humidity (kg/kg)
fnhumi > Pol_ECMWF_SpHu_070898_15x09x06
# Hourly air density (kg/m3)
fndensity >  Pol_ECMWF_Rrho_070898_15x09x06
# Kzm (m2/s)
fnkzm > Pol_ECMWF_Kzzm_070898_15x09x06

#-----------SENSITIVITY OUTPUT FILES-----------
styemisabsolute > _Sty_Emis_Absolute
styemispercentages > _Sty_Emis_Percentages
stykzz > _Sty_Kzz
styuzonal > _Sty_Uzonal
styumerid > _Sty_Umerid
styuverti > _Sty_Uverti
styumodul > _Sty_Umodul
styudirect > _Sty_Udirect
styreacrates > _Sty_ReacRates
stytemp > _Sty_Temp
```

```
stysphu > _Sty_SpHu
stydrydep > _Sty_DryDep
stybouncond > _Sty_BounCond_
```

4.3.3 Le domaine de calcul

Un des premiers fichiers lu par POLLUTO est celui décrivant la géométrie du modèle. Cela définit la dimension de tous les tableaux qui seront ensuite employés. Les informations fournis sont donc:

1. Lignes de commentaires (espace libre pour l'utilisateur)
2. Nombres de noeuds en x-y-z
3. Coordonnées en latitude-longitude (décimales) du noeud central
4. Maillage zonal avec intervalles en kilomètres
5. Maillage méridien avec intervalles en kilomètres
6. Maillage vertical avec intervalles en mètres, pour chaque noeud (x-y)

Exemple:

```
 #---------------------------------------
 # POLLUTO mesh
 #---------------------------------------
 # Source -> mesh created for ECMWF data
 # Mesh with x, y and z boxes:
 15 9 6
 # Coordinates of central point
  48.8583  2.3483
 # ---- x mesh (km)
0. 10. 20. 30. 40. 50. 60. 70. 80. 90. 100.
110. 120. 130. 140. 150.
 # ---- y mesh (km)
  0. 10. 20. 30. 40. 50. 60. 70. 80. 90.
 # ---- z mesh (m)
01 01  0.  30.  200.  500.  1000.  1800.  2700.
01 02  0.  30.  200.  500.  1000.  1800.  2700.
01 03  0.  30.  200.  500.  1000.  1800.  2700.
              .........
```

4.3.4 La chimie

Plusieurs fichiers contiennent le mécanisme chimique. Ce sont des fichiers qui en pratique n'ont pas à être modifiés. Nous explicitons ici les premières lignes de ces fichiers.

Mécanisme chimique

Une ligne de commentaire, puis le mécanisme (ici pour toute la chimie, l'exemple est MoCA 2.0):

```
# POLLUTO Chemistry
2   NO   O3   1   NO2
2   NO2  O3   1   NO3
2   O3   OH   1   HO2
2   O3   HO2  1   OH
       ...
```

avec le nombre d'espèces consommées, le code des espèces consommées, le nombre d'espèces produites et leur code. L'utilisateur peut, dans ce fichier, créer des "familles" ou des espèces fictives. Par exemple, pour avoir directement des concentrations d'O_x et NO_x telles qu'elles ont été utilisées lors de ce travail, on ajoute:

```
1    NOX    1      X
1     OX    1      X
```

avec X, un code signifiant que l'espèce doit être comptabilisée dans le mécanisme, mais ne produit rien. Pour caractériser réellement cette espèce, on la spécifie dans le fichier des "familles", tel que:

```
2   NOX   NO   NO2
2   OX    NO2   O3
```

L'espèce NO_x est la somme de deux espèces (donc 2 en première colonne), le NO et le NO_2.

Les espèces chimiques pour fichiers de sortie

Ce fichier donne le nom des espèces chimiques dont l'utilisateur veut récupérer les champs 4D en fin de simulation. C'est aussi l'indication 'à l'écran' lors de la simulation, des concentrations que l'on souhaite visualiser. La première colonne donne le code de l'espèce et la seconde permet d'avoir les résultats en ppb (valeur 0, par défaut) ou en μ.g/m^3 (il faut alors indiquer la masse molaire).
Exemple:

```
O3      0
NO      0
NO2     0
OX      0
NOX     0
```

Les taux de réactions

Les taux de réactions doivent être donnés dans le même ordre que les réactions chimiques. On note dans ce fichier, une ligne de commentaires, puis réaction par réaction, le type de taux, et les valeurs des coefficients.

Les codes des réactions chimiques et le type des taux est:

- **1**: Taux constant
- **2**: Arrhénius simplifié
- **3**: Arrhénius complet
- **4**: Troe (ou *Fall-Off*)
- **5**: Photolyse
- **7, 7, 8, 9, 10, 11, 12**: Cas particuliers de MoCA
- **13**: Cas particulier de photolyse
- **14**: Troe (ou *Fall-Off*) pour NO_2+OH
- **15**: Taux constant

Pour le choix des réactions et des taux, le lecteur doit se reporter à la documentation très complète de MoCA [*Aumont*, 1998].

Exemple de fichier:

```
POLLUTO reactions rates
1 2 1.8E-12 1370
2 2 1.2E-13 2450
3 2 1.9E-12 1000
4 2 1.4E-14 600
5 2 1.8E-11 -110
6 2 3.7E-12 -240
7 2 7.2E-14 1414
     .....
```

Les espèces modèles

Ce fichier contient le code de toutes les espèces du mécanime. Pour MoCA 2.0, on a donc:

```
# POLLUTO active species
 85
 ACET
 ALKANE1
 ALKANE2
 ALKANE3
 ALKANE4
 ALKENE3
 ALKENE4
 AROMATIC1
 AROMATIC2
 ARX1
 ....
 ROOH
 SO2
# POLLUTO non active species
 4
 M
 O2
 N2
 H2O
```

Les coefficients stoechiométriques

Les coefficients stoechiométriques ne concernent pas toutes les réactions. Un exemple pour MoCA est:

```
# POLLUTO stoechiometry
 5   NO2                2.   2.   2.   2.
 17  NO2                2.   2.   2.   2.
 21  HNO3               2.   2.   2.   2.
 32  HO2                0.5  0.5  0.5  0.5
 33  HO2                0.5  0.5  0.5  0.5
 36  HO2                0.5  0.5  0.5  0.5
                  ....
```

avec une première ligne de commentaires, suivie des informations: une ligne pour chaque espèce ayant un coefficient stoechiométrique. Pour chaque ligne, on a:

1. Le numéro de la réaction où l'espèce concernée est produite
2. Le code de l'espèce
3. La valeur du coefficient stoechiométrique en fonction de la température (tabulé pour T=260, 280, 300 et 320K). Ces valeurs sont ensuite linéairement interpolées en fonction de la température au pas de temps de simulation.

Les conditions aux limites

Les conditions aux limites sont, dans cette version du modèle, uniquement affectée aux mailles subissant le flux entrant. On a donc besoin que d'une seule valeur du polluant que l'on souhaite prendre en compte. Sur l'exemple présenté ici, on affecte aux limites des valeurs de concentrations pour l'ozone, le CH_4, le CO, le PAN et HCHO. En première ligne, on spécifie le nombre d'espèces puis leur code. Ensuite, on donne les valeurs en ligne de ces polluants à chaque heure. On peut spécifier plus de valeurs que la durée réelle de la simulation, le code testant les dates.

```
5 O3 CH4 CO PAN HCHO
98080600   60. 1800.  100.  1.08    2.71
98080601   60. 1800.  100.  1.08    2.71
98080602   60. 1800.  100.  1.08    2.71
98080603   60. 1800.  100.  1.08    2.71
98080604   60. 1800.  100.  1.08    2.71
98080605   60. 1800.  100.  1.08    2.71
98080606   60. 1800.  100.  1.08    2.71
98080607   60. 1800.  100.  1.08    2.71
                  ...
```

4.3.5 Météorologie 2D

Ces fichiers contiennent toutes les données météorologiques qui n'ont qu'une répartition sur

un seul niveau vertical: en général les données à la surface. On a donc un champs bidimensionnel par échéance horaire. Pour effectuer une simulation, on doit avoir au minimum les informations suivantes:

1. **Indice foliaire par maille:** Utilisé pour la paramétrisation de la vitesse de dépôt.
2. **Couverture nuageuse:** De 0 à 1, correspond à la nébulosité intégrée, au dessus de la couche limite. Nécessaire pour le calcul des taux de photolyse, en jouant un rôle atténuateur.
3. **Vitesse de rugosité:** Valeurs de u_*, utilisé pour la vitesse de dépôt (résistance aérodynamique)

Exemple:

```
#-----------------------------------------
#  Friction velocity on cells  15x 9
1998 8 7 0 0
01 01  0.252835E-01
01 02  0.295005E-01
01 03  0.345492E-01
01 04  0.403096E-01
01 05  0.465045E-01
01 06  0.528931E-01
    ....
```

Avec toujours deux lignes de commentaires, dont le contenu du fichier, l'échéance horaire de la donnée, puis maille par maille (x et y), la valeur de la donnée. Les blocs d'échéances horaires se répètent ensuite.

4.3.6 Météorologie 3D

On reprend le même principe que pour els fichiers 2D mais en ajoutant la composante 'profil' des données. Les données sont spécifiées aux noeuds, tels qu'ils sont définis dans le fichier de maillage. Le modèle, lors de l'initialisation, recalera les données au centre des mailles sur la verticale lorsque cela est nécessaire. Les fichiers indispensables à toute simulation sont:

1. **Composante u du vent:** Intervient dans le module de transport
2. **Composante v du vent:** Intervient dans le module de transport
3. **Température:** Intervient dans le mécanisme chimique, pour les réactions dépendantes de la température (comme pour le PAN), ainsi que dans le recalage eds coefficients stoechiométriques
4. **Pression:** Recalage de la densité de l'air pour passer en ppb.
5. **Humidité spécifique:** Intervient dans les taux de réactions
6. **Densité de l'air:** Intervient dans les taux de réactions
7. **Diffusivité turbulente verticale:** Intervient pour le mélange vertical des polluants

Exemple:
Note: La précision est ici réduite sur l'exemple. Les données utilisées ont une précision plus grande:
01 01 0.330643E+00 0.256644E+00 etc...

```
# POLLUTO Kzm (m2/s)
 15 9 6
 1998 8 7 0 0
01 01  0.33  0.25  0.25  0.25  0.25  0.25
01 02  0.38  0.26  0.25  0.25  0.25  0.25
01 03  0.45  0.26  0.25  0.25  0.25  0.25
01 04  0.52  0.27  0.25  0.25  0.25  0.25
01 05  0.60  0.27  0.25  0.25  0.25  0.25
                  ....
```

4.3.7 Unités météorologiques

Les unités des données météorologiques que le code considère comme étant celles lues dans les fichiers sont reportées dans le Tableau 4.2. On notera que des transformations sont effectuées dans le modèle de manière à retrouver des unités adhérentes aux besoins de la chimie, telles que:

- u et v de m/s en cm/s
- K_z de m^2/s en cm^2/s
- l'humidité spécifique de g/g en ppb
- la densité de l'air de kg/m^3 en $molecules/cm^3$
- la pression de Pa en hPa
- la température de Celsius en Kelvin

4.3.8 Mesures de polluants pour la modélisation inverse

Dans ce cas, le problème est différent car on n'a pas forcément une seule donnée par maille, ou même des données pour toutes les mailles. Le choix, qui suit la logique du développement du modèle, a été de ne pas alourdir le code de calcul en lui-même. C'est donc un pré-processeur qui effectue la mise en forme des données. La nomenclature est assez proche d'un fichier 2D, en ajoutant quelques informations supplémentaires: Pour chaque échéance temporelle, on aura, à chaque ligne, le numéro de la maille en x et y, l'altitude de mesure, puis la valeur moyenne du polluant et l'écart-type (1σ) associé. En cas d'absence de données, aucune information n'est donnée (un autre

Variables		Code	Unité
Météorologie 2D			
Nébulosité	n	`clou`	0-1
Vitesse de frottement	u_*	`ustar`	m/s
Indice foliaire	LAI	`LAI`	ad.
Météorologie 3D			
Composante u du vent	u	`u`	m/s
Composante v du vent	v	`v`	m/s
Température	T	`temp`	^oC
Pression	P	`pres`	Pa
Humidité spécifique	q	`sphu`	g/g
Densité de l'air	ρ	`airm`	kg/m^3
Diffusivité turbulente	K_{zM}	`vtex`	m^2/s

TAB. 4.2: *Unités des variables météorologiques de POLLUTO. Pour chaque variable, le nom du tableau dans le code est précisé. L'unité est celle qui doit être dans les fichiers d'entrée.*

choix aurait pu consister à mettre une valeur invalide, -999, mais le nombre des données absentes pouvant être largement supérieur aux données existantes, cela n'aurait fait qu'alourdir pour rien les fichiers de données).

4.4 Nomenclature des fichiers de sortie

On dénombre deux types de fichiers de sortie:

- Les fichiers de sortie du modèle direct, i.e des champs de concentrations
- Les fichiers de sortie du modèle adjoint, i.e des résultats de sensibilité, de modélisation inverse

Dans ces deux cas, la nomenclature reste la même que celle choisie pour les fichiers d'entrée. Pour les champs de concentrations, on rappelle que les fichiers crées correspondent aux espèces choisies par l'utilisateur. Ces espèces peuvent être n'importe lesquelles du mécanisme chimique (dans la limite de 10 au maximum par simulation).

Exemple:

```
# POLLUTO result for species O3
 15 9 6
 1998 8 7 1
 1 1 0.32632E+02 0.40180E+02 0.43363E+02
     0.47271E+02 0.54314E+02 0.59426E+02
 2 1 0.32904E+02 0.40217E+02 0.43387E+02
     0.47282E+02 0.54322E+02 0.59443E+02
 3 1 0.33441E+02 0.40271E+02 0.43417E+02
     0.47300E+02 0.54343E+02 0.59473E+02
         ....
```

On notera, de plus, que de manière à avoir une vue plus rapide des résultats, un autre format est ajouté pour les espèces choisies en sortie: à chaque heure (décimale et indiquée en première colonne), la concentration du profil correspondant à la boite horizontale du centre du domaine (généralement celle que l'on cherche à étudier le plus). La nomenclature est alors:

Exemple:

```
 0.00000E+00 0.14320E+02 0.39286E+02
     0.43245E+02 0.47161E+02
     0.54175E+02 0.59180E+02
 0.10000E+01 0.11573E+02 0.38961E+02
     0.43739E+02 0.47263E+02
     0.54270E+02 0.59269E+02
 0.20000E+01 0.13589E+02 0.39502E+02
     0.44706E+02 0.47492E+02
     0.54546E+02 0.59694E+02
 0.30000E+01 0.77574E+01 0.39696E+02
     0.45746E+02 0.47910E+02
     0.55339E+02 0.61019E+02
 0.40000E+01 0.19216E+01 0.38394E+02
     0.46690E+02 0.48627E+02
     0.56964E+02 0.63484E+02
 0.50000E+01 0.36729E+01 0.33207E+02
     0.47553E+02 0.49791E+02
     0.59358E+02 0.66504E+02
         ....
```

Par exemple, ce format permet une visualisation directe du fichier 'K_EsqPOI2_O3' avec le logiciel Xmgr tel que:

- ☐ Pour la concentration [O_3] dans la première maille verticale
  `xmgr K_EsqPOI2_O3`
- ☐ Pour la concentration [O_3] à tous les niveaux
  `xmgr -nxy K_EsqPOI2_O3`

4.5 Organigrammes complets

4.5.1 Initialisation

L'organigramme d'initialisation est présenté dans le Tableau 4.3, p.44. La phase d'initialisation est commune à tous les modes de fonctionnement du modèle (direct, adjoint, scénario). Cette phase concerne la mise à zéro de tous les tableaux, mais aussi la lecture de tous les fichiers de paramètres et données. Dans le fichier de paramètre de l'utilisateur, il est

possible de créer un fichier de commentaires, décrivant en détail la facon dont le code a lu les données. Ce fichier supplémentaires permet a l'utilisateur de controler le bon déroulement de l'initialisation et donc d'intervenir sur la simulation avant que celle ci ne commence vraiment au niveau calculs de chimie-transport.

4.5.2 Simulation directe

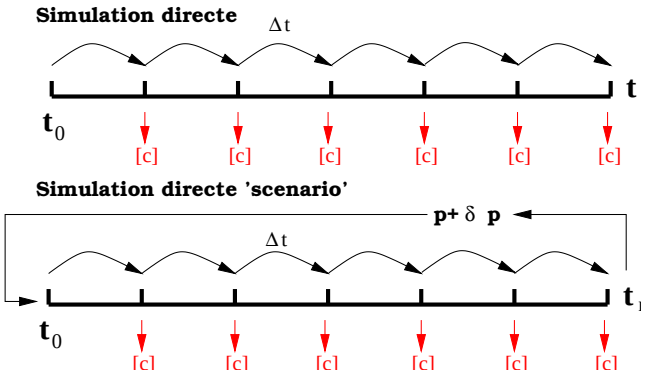


FIG. 4.1: *Vue synthétique de la gestion du temps en mode direct et scénario*

La simulation directe est le mode le plus "simple" du modèle (Tableau 4.4, p.44). A chaque pas de temps physique, les données météorologiques d'entrée sont interpolées linéairement entre deux échéances disponibles. A ce stade, les coefficients stoechiométriques (dépendants de la température) sont rafraichis; les flux de transport horizontaux et verticaux (conservation de la masse) calculés et les taux de réactions chimiques renmis à jour en fonction de l'angle zénithal. A partir de ces données, le pas de temps chimique commence: Calcul des termes de source et de puit pour l'advection, la diffusivité verticale turbulente, les émissions, le dépôt sec et la chimie complète. En fin de ces deux boucles imbriquées, les résultats sont écrits à l'écran et sur fichiers (pour analyse et visualisation avec *Pol2fig*).

4.5.3 Simulation adjointe

La structure informatique, (Tableau 4.5, p.45), reprend celle présentée précedemment pour la modélisation directe. Pour chaque grande 'procédure', alors qu'auparavant on n'effectue que le calcul direct, on effectue ici, à chaque pas de temps, le calcul direct puis le calcul adjoint. S'ajoute aussi diverses gestions des tableaux adjoints (initialisation, réaffectations).

4.5.4 Modélisation inverse

Pour la modélisation inverse, la structure du modèle utilisée reprend l'esprit de la modélisation adjointe pour la sensibilité. L'organigramme est présenté dans le Tableau 4.6, p.46. Des éléments supplémentaires sont nécéssaires: (i) des données, (ii) la mise en place dans le modèle d'un minimiseur non-linéaire. Ce dernier élément est la seule partie de POLLUTO qui n'a pas spécifiquement été développé dans le cadre de cette étude: le minimiseur N1QN2 de l'INRIA à été directement été implémenté.

4.6 Glossaire des routines

Nomenclature:
Les noms des routines suivent une règle permettant de les lister ensemble, et représentant leur fonctionnalité.

- **"a"** en première lettre pour les routines adjointes
- **"p"** en première lettre pour les routines directes
- **"i"** en deuxième lettre pour les routines d'initialisation
- **"p"** en deuxième lettre pour les routines appelées au pas de temps physique
- **"c"** en deuxième lettre pour les routines appelées au pas de temps chimique
- Les autres sont censées résumer la fonction, dans la mesure ou la taille du nom doit être, autant que possible, limitée à 6 caractères.

☐ **ac2stp.f:** Adjoint du solveur Two-step.
☐ **acadvt.f:** Adjoint de la routine d'advection
☐ **acdepo.f:** Adjoint du processus de dépôt sec (puit)
☐ **acdifv.f:** Adjoint de la diffusion verticale (source et puit)
☐ **acemis.f:** Adjoint des émissions (source)
☐ **achemi.f:** Adjoint de la résolution de la chimie
☐ **acprlo.f:** Adjoint de la somme des sources et puits
☐ **acqssa.f:** Adjoint du solveur QSSA
☐ **aphystp.f:** Adjoint de la gestion des paramètres physiques
☐ **aplova.f:** Adjoint de l'actualisation des valeurs locales au pas de temps chimique
☐ **aprate.f:** Adjoint du calcul des taux de réactions
☐ **aprate_t.f:**
☐ **apstoe.f:** Adjoint de la gestion des coefficients stoechiométriques
☐ **aptran.f:** Adjoint du transport
☐ **aruphy.f:** Adjoint des processus physiques
☐ **asfunc.f:** Adjoint de la fonction coût
☐ **ddate.f:** Calcul de la date
☐ **idatype.f:** Type de date
☐ **ipolin.f:** linéaire

- **pc2stp.f:** Solveur de système différentiel raide Two-step. Utilisé ici avec une seule itération Gauss-Seidel.
- **pcadvt.f:** Advection
- **pcalpar.f:** Stockage des paramètres pour modélisation inverse
- **pcdepo.f:** Dépôt sec
- **pcdifv.f:** Diffusion verticale
- **pcemis.f:** Emissions surfaciques
- **pchemi.f:** Chimie
- **pcprlo.f:** Calcul des produits et pertes
- **pcqssa.f:** Solveur QSSA
- **pertub.f:** Application d'un coefficient α pour scénario
- **piadst.f:** Initialisation des tableaux adjoints
- **pialph.f:** Calcul de α non forcément constant
- **picalw.f:** Estimation de w par conservation de la masse
- **picfl.f:** Calcul du nombre de Courant-Friedrich-Levy
- **pichem.f:** Initialisation de la chimie
- **piclou.f:** Initialisation de la nébulosité
- **piconc.f:** Initialisation des concentrations
- **pidl2d.f:** Création de routines IDL en 2D
- **pidl3d.f:** Création de routines IDL en 3D
- **piemis.f:** Initialisation des émissions surfaciques
- **pifluz.f:** Initialisation des flux de masses verticaux
- **pigeom.f:** Initialisation de la géométrie
- **pimemc.f:** Tests sur la mémoire nécessaire à la simulation
- **pimemo.f:** Initialisation des paramètres de la mémoire
- **pimloop.f:** Boucle principale de modélisation inverse
- **pimpol.f:** Gestion globale de la modélisation inverse
- **pimpth.f:** Initialisation des concentrations chimiques aux limites
- **pimsim.f:** Interface avec l'optimiseur non linéaire pour la modélisation inverse
- **pinadj.f:** Initialisation de l'adjoint
- **pinall.f:** Initialisation globale, routine de gestion
- **pintab.f:** Initialisation de tableaux et constantes
- **piopfi.f:** Ouverture des fichiers de résultats
- **pipara.f:** Lecture du fichier de paramètres
- **piphys.f:** Initialisation globale des données physiques
- **pisc3d.f:** Gestion du mode scénario 3D
- **piscen.f:** Initialisation du mode scénario
- **pitime.f:** Initialisation du temps
- **pitrva.f:** Passage en unité conformes aux modèle
- **pivdep.f:** Initialisation du dépôt sec
- **piwght.f:** Modélisation inverse: initialisation des poids
- **piwind.f:** Initialisation du vent
- **pmodinv.f:** Modélisation inverse - Routine principale
- **pn1qn2.f:** Modélisation inverse - N1QN2
- **polluto.f:** Programme principal
- **pphystp.f:** Gestion du pas de temps physique
- **pplova.f:** Calcul des valeurs locales au pas de temps physique
- **pprate.f:** Calcul des taux de réactions
- **ppstoe.f:** Calcul des coefficients stoechimétriques au pas de temps physique
- **pptran.f:** Calcul des termes de transport au pas de temps physique
- **preadj.f:** Ecriture des résultats d'une simulation adjointe
- **prosca.f:** Calcul du produit scalaire pour la modélisation inverse
- **pruphy.f:** Gestion de la simulation au pas de temps physique
- **pruprt.f:** Ecriture des résultats à l'écran et sur fichiers
- **psadj.f:** Gestion de la simulation adjointe
- **psdir.f:** Gestion de la simulation directe
- **psfunc.f:** Calcul de la focntion coût
- **psopim.f:** Gestion des fichiers de résultats pour la modélisation inverse
- **ptestad.f:** Test de l'adjoint
- **ptflux.f:** Test sur la conservation de la masse dans chaque maille à chaque pas de temps.
- **pufisp.f:** Correspondance nom de l'espèce chimique et numéro dans le tableau de toutes les concentrations
- **rdate.f, reldat.f, relmoins.f, relplus.f:** Calculs de dates

4.7 Organigrammes

4.7.1 Initialisation

PINALL	*Gestion de l'initialisation*
→PINTAB	*Initialisation de tableaux*
→PIPARA	*Lecture du fichier de paramètres utilisateur*
→PITIME	*Gestion du temps*
→PIMEMO	*Gestion de la mémoire allouée*
→PIGEOM	*Lecture du maillage*
→PICHEM	*Initialisation de la chimie*
→PICLOU	*Initialisation des nuages*
→PIWIND	*Initialisation du vent*
→PIFLUZ	*Initialisation des flux de masses verticaux*
→→PICALW	*Calcul des vitesses verticales*
→PITRVA	*Passage en unités conformes à la chimie*
→PIEMIS	*Initialisation des émissions surfaciques*
→PIVDEP	*Initialisation du dépôt sec*
→PIMPTH	*Initialisation des conditions aux limites*
→PICONC	*Initialisation des conditions initiales*
→PIOPFI	*Ouverture des fichiers de résultats*

TAB. 4.3: *Gestion de l'initialisation dans POLLUTO*

4.7.2 Simulation directe

PSDIR	*Gestion de la simulation directe*
→PPHYSTP	*Gestion du pas de temps physique*
→→PRUPHY	*Préparation des données physiques*
→→→PPLOVA	*Actualisation des données (u,v,T,q)*
→→→→PPSTOE	*Calcul des coefficients stoechiométriques*
→→→PPTRAN	*Calcul des termes de transport*
→→→→PTFLUX	*Test sur la conservation de la masse (optionnel)*
→→→PPRATE	*Calcul des taux de réactions*
→→→→IPOLIN	*pour angle zénithal*
→→PC2STP	*Pas de temps chimique: solveur TWOSTEP*
→→→PCPRLO	*Calcul des termes de production et pertes*
→→→→PCADVT	*P et L Advection*
→→→→PCDIFV	*P et L Diffusion*
→→→→PCHEMI	*P et L Chimie*
→→→→PCEMIS	*P émissions*
→→→→PCDEPO	*L dépôt*
→PRUPRT	*Ecriture des résultats (écran et fichiers)*
→→DDATE	*Actualisation de la date*
→PSFUNC	*Incrément de la fonction de sensibilité si mode adjoint*
→→PUFISP	*Actualisation de l'espèce chimique à traiter*

TAB. 4.4: *Gestion de la simulation directe dans POLLUTO*

4.7.3 Simulation adjointe

PINADJ	*Initialistion des tableaux adjoints*
PSADJ	*Gestion principal de l'adjoint*
→PPHYSTP	*Gestion du pas de temps physique*
→→PRUPRT	*Ecriture des résultats (écran et fichiers)*
→PSFUNC	*Calcul du gradient*
→ASFUNC	*Adjoint du calcul du gradient*
→→PUFISP	*Repérage des espèces chimiques*
→APHYSTP	*Adjoint du pas de temps physique*
→→PRUPHY	*Préparation des données physiques*
→→→PPLOVA	*Actualisation des données (u,v,T,q)*
→→→→PPSTOE	*Calcul des coefficients stoechiométriques*
→→→PPTRAN	*Calcul des termes de transport*
→→→→PTFLUX	*Test sur la conservation de la masse (optionnel)*
→→→PPRATE	*Calcul des taux de réactions*
→→→→IPOLIN	*pour angle zénithal*
→PSFUNC	*Incrément de la fonction de sensibilité si mode adjoint*
→→PUFISP	*Actualisation de l'espèce chimique à traiter*
→→PIADST	*Initialisation des tableaux adjoints*
→→→IOSTOP	*Test de controle*
→→AC2STP	*Adjoint de Two-step*
→→→PCPRLO	*Calcul des termes de production et pertes*
→→→→PCADVT	*P et L Advection*
→→→→PCDIFV	*P et L Diffusion*
→→→→PCHEMI	*P et L Chimie*
→→→→PCEMIS	*P émissions*
→→→→PCDEPO	*L dépôt*
→→→ACPRLO	*Adjoint des production et pertes*
→→→→ACADVT	*Adjoint de P et L Advection*
→→→→ACDIFV	*Adjoint de P et L Diffusion*
→→→→ACHEMI	*Adjoint de P et L Chimie*
→→→→ACEMIS	*Adjoint de P émissions*
→→→→ACDEPO	*Adjoint de L dépôt*
→→ARUPHY	*Adjoint des données physiques*
→→→APRATE	*Adjoint des taux de réactions*
→→→→IPOLIN	*interpolation linéaire*
→→→APTRAN	*Adjoint du transport*
→→→APLOVA	*Adjoint de l'actualisation des données (u,v,T,q)*
→→→→APSTOE	*Adjoint des coefficients stoechiométriques*
PREADJ	*Ecriture des résultats adjoints*

TAB. 4.5: *Gestion de la modélisation adjointe dans POLLUTO*

4.7.4 Modélisation inverse

PMODINV	*Gestion de la modélisation inverse*
→PINALL	*Initialisation du modèle*
→PITINV	*Gestion du temps*
→→GTTPCO	*Transformation date vers code*
→→→DDATE	*Calcul de date*
→PSOPIM	*Ouverture des fichiers de résultat*
→→LONG_L	*Longueur d'une chaine de caractères*
→→DDATE	*Calcul de date*
→PINADJ	*Initialisation des tableaux adjoints*
→PIMPOL	*Lecture des espèces mesurées*
→→DDATE	*Calcul de date*
→→GTTPCO	*Transformation date vers code*
→→PUFISP	*Correspondance nom de l'espèce / tableau*
→PIWGHT	*Initialisation des poids*
→PIMLOOP	*Boucle principale de modélisation inverse*
→→PIMSIM	*Interface avec l'optimiseur non-linéaire*
→→→PCALPAR	*Réaffectation des tableaux sur lequels la minimisation est faite*
→→→PSDIR	*Simulation directe*
→→→PSADJ	*Simulation adjointe*
→→PROSCA	*Calcul du produit scalaire mesure / modèle*
→→PCALPAR	*Réaffectation des tableaux sur lequels la minimisation est faite*
→→N1QN2	*Optimiseur non linéaire N1QN2*
→→→N1QN2A	*Code d'optimisation*
→→→→NLIS0	*Gestion de l'interpolation cubique*
→→→→→DCUBE	*Calcul de l'interpolation cubique*
→→→→DDD1	*Calcul du produit H.g*

TAB. 4.6: *Gestion de la modélisation inverse dans POLLUTO*

Chapitre 5

POLLUTO: Cas-tests de validation

Le développement de POLLUTO a été testé étape par étape. Que ce soit pour sa version directe ou adjointe, chaque ajout ou modification ont été confrontés à des simulations de contrôle, que ce soit sur des simulations académiques ou avec des situations de pollution réellement observées. Nous ne reprenons pas ici ces validations académiques (effectuées pendant la phase de développement du modèle direct) et limiterons notre présentation aux cas réels. Les cas étudiés sont:

- Juillet 1994 et Aôut 1997
- 9 au 12 Octobre 1995
- Septembre 1997
- 7 au 9 Aôut 1998 (POI2 d'ESQUIF)

5.1 9 au 12 Octobre 1995

Ce cas-test fait partie des périodes retenues par le programme PRIMEQUAL. Dans ce chapitre, nous n'effectuerons que la simulation directe de cette période. La simulation est réalisée sur un domaine 15x9x6, avec $\Delta x=\Delta y=10$km.

Pour comparer les données météorologiques d'entrée de nos simulations, nous ne disposions ni des sorties modèle AIRQUAL ou MERCURE, ni de données de référence comme les sondages de Trappes, ou les mesures sur mâts (Saclay, Achères). Ce cas-test sert donc de comparaison directe sur les mesures de surface (ozone, NO_x), mais n'a pas l'ambition d'être complet, dans la mesure où la métérologie pourrait être notablement améliorée avec des champs à plus haute résolution.

5.1.1 Mesures AIRPARIF

Mesures à la Tour Eiffel

La Figure 5.1 présente les mesures AIRPARIF à la Tour Eiffel sous forme de série chronologique de concentrations en O_3 et NO_2. Ces concentrations montrent de très faibles concentrations d'ozone à

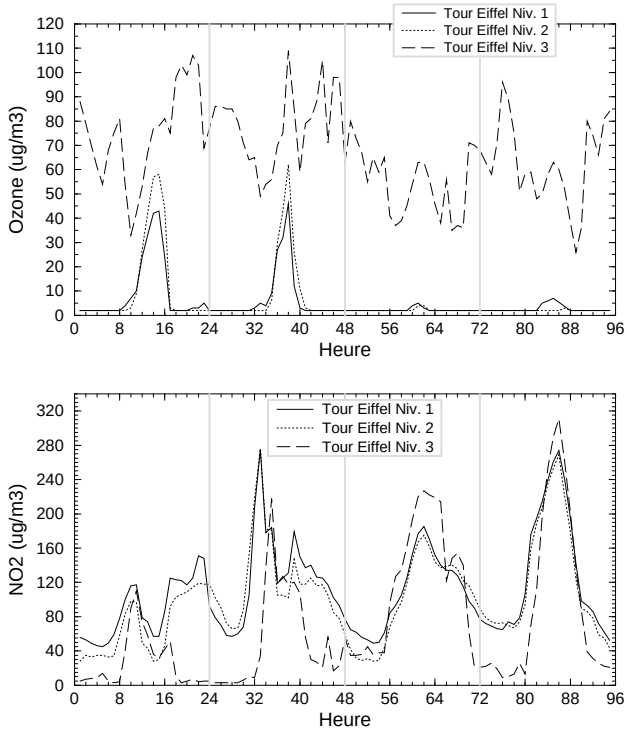


FIG. 5.1: *Mesures de O_3 et NO_2 à la Tour Eiffel du 9 (0h) au 12 (24h) 1995 aux trois étages (source AIRPARIF)*

la surface et de beaucoup plus fortes au troisième étage: Cette période semble typique d'un épisode de pollution lié à l'advection de masses d'air fortement polluées et d'origine extérieure à la région Parisienne. A cette advection, doit être couplée une forte inversion de température très basse, limitant le mélange vertical entre la surface (et l'émission de polluants) et cette couche résiduelle fortement chargée d'ozone et d'altitude inférieure à 300m. Pour le NO_2, le phénomène inverse est observé: de très fortes concentrations à la surface et relativement faible à

300m. Là encore, le manque de mélange pour cette période confine les émissions anthropiques dans une couche de faible épaisseur, de l'ordre de 200 à 300m.

Mesures en région Parisienne

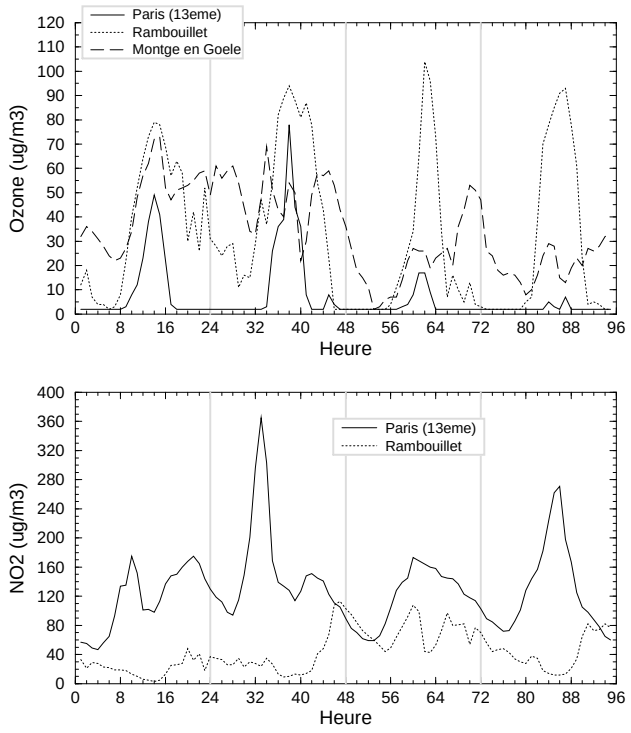


FIG. 5.2: *Mesures de O_3 et NO_2 à la Tour Eiffel, Rambouillet et Montgé-en-Goele (pour ozone seulement) (source AIRPARIF)*

La Figure 5.2 présente les concentrations de surface d'ozone et NO_2 pour les stations de Paris 13ème, Rambouillet et Montgé en Goèle (seulement ozone). Les concentrations semblent montrer que l'on est en présence de fortes concentrations d'ozone de fond (de l'ordre de 90 μ.g/m^3 en moyenne sur les deux premiers jours et 60 μ.g/m^3 sur les deux derniers). Les faibles concentrations en milieu urbain sont relatives à une titration rapide de l'ozone par les NO_x et la forte nébulosité semble limiter les processus photochimiques: les concentrations maximales de 80 μ.g/m^3 à Paris restent inférieures aux valeurs de fond et peuvent n'être que le reflet d'une récupération des concentrations de la couche résiduelle régionale lorsque la hauteur de la couche limite dépasse quelques centaines de mètres d'altitude. Pour le NO_2, les concentrations de la Figure 5.2 semblent indiquer l'absence d'advection particulière de NO_x sur la station de Rambouillet: les concentrations qui y sont relevées ne sont que le reflet d'une production locale modérée.

5.1.2 Données ECMWF

Températures

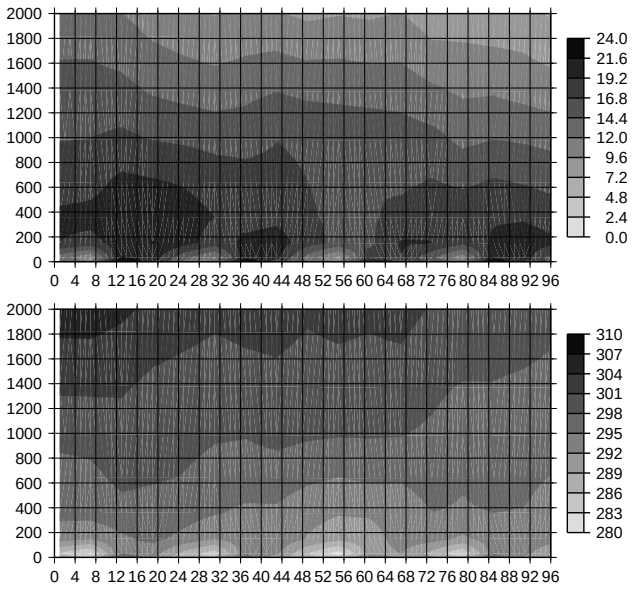


FIG. 5.3: *Série chronologique de la température (^{o}C) et température potentielle (K) sur la maille Paris du 9 Octobre 1995 (0h) au 12 Octobre 1995 (24h).*

Sur cette période de quatre jours, on note de grandes fluctuations des profils de température (Figure 5.3). En altitude (au dessus de 1500m), la température synoptique va décroitre régulièrement. On note en surface que la troisème journée est la plus froide, mais qu'en moyenne, des températures de plus de 20^{o}C en journée sont nettement au dessus de la moyenne des températures d'Octobre en région Parisienne.

La température potentielle (à la résolution ECMWF) ne montre pas d'inversion marquée. Alors que les journées des 9, 10 et 12 Octobre montrent des périodes (faiblement instables), la journée du 11 Octobre est à la limite de la stabilité. Ces faibles processus convectifs décrivent donc une période pour laquelle une faible résolution verticale de modèle risque de 'gommer' les inversions présentes entre 0 et 1000m .

Module du vent

Le module du vent (présenté sur la Figure 5.4) montre de fortes valeurs en début d'épisode (matinée et début d'après-midi) du 9 Octobre. Ensuite, et

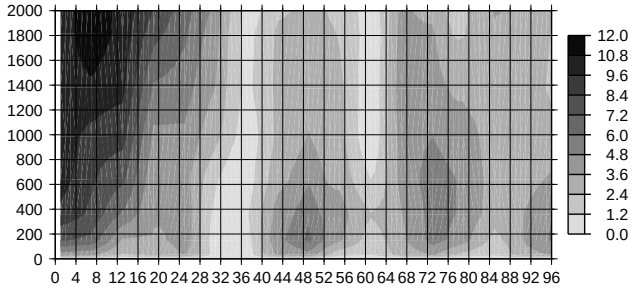


FIG. 5.4: *Série chronologique du module du vent (en m/s) sur la maille Paris du 9 Octobre 1995 (0h) au 12 Octobre 1995 (24h).*

hormis des pics très localisés dans la nuit du 10 au 11 et dans la nuit du 11 au 12 Octobre, les valeurs de vent sont extrèment faibles, propices à la stagnation des polluants sur la région Parisienne.

Diffusivité verticale

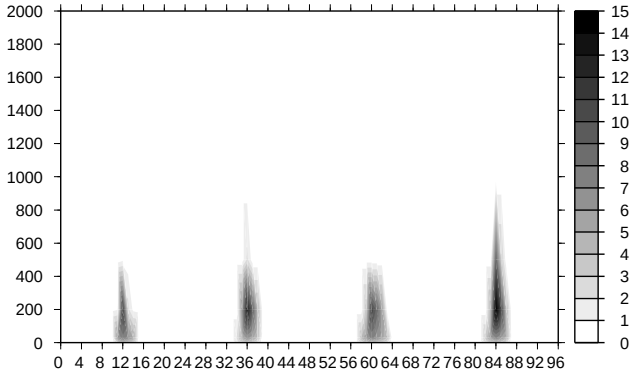


FIG. 5.5: *Profils de diffusivité verticale du 9 (0h) au 12 (24h) Octobre 1995*

Les profils de diffusivité verticale utilisés ci correspondent à la dernière version du module *Ecmwf2Pol*, c'est à dire paramétré avec une longueur de mélange faible (λ=30) tout à fait en accord avec les observations. On note principalement, Figure 5.5 un renforcement du mélange la dernière journée de la période.

5.1.3 Simulation directe

Cartes d'O_3 à la surface

Les Figures 5.6 présente un exemple de carte sur la région parisienne de concentrations d'ozone: Les données montrent les concentrations d'ozone le 10 Octobre 1995 à 15h dans la maille de surface (de 0 à 35m).

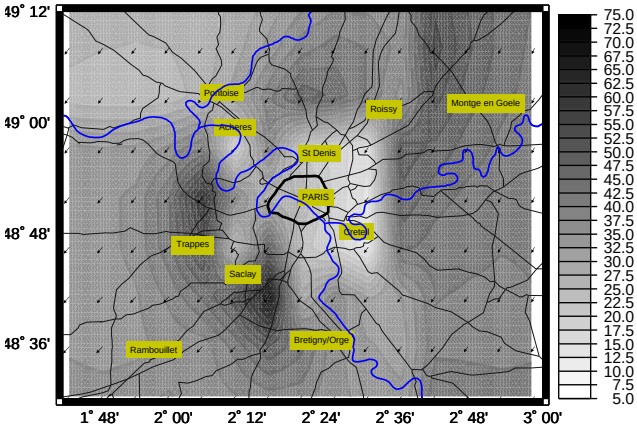


FIG. 5.6: *Carte de surface de concentrations d'ozone (ppb) pour le 10 Octobre 1995 à 15h*

Simulation et comparaisons pour O_3

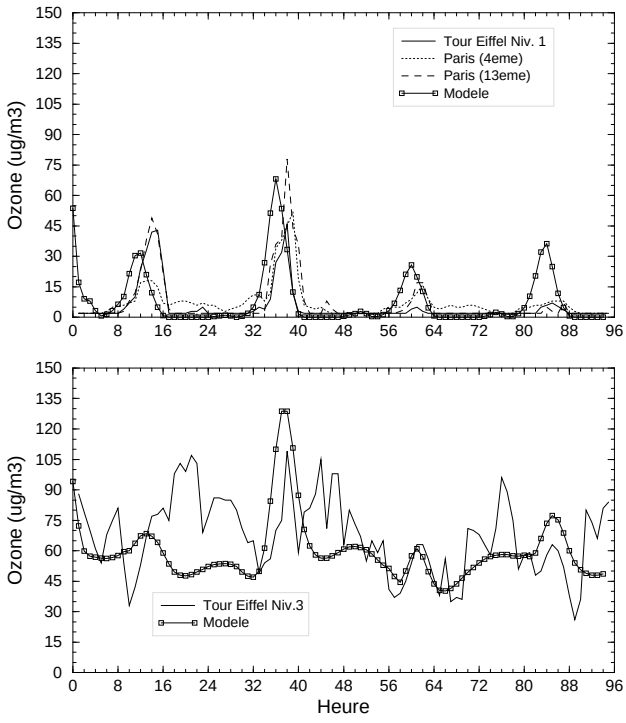


FIG. 5.7: *Comparaison des valeurs d'ozone simulées à Paris avec les données de la Tour Eiffel*

La Figure 5.7 présente des comparaisons entre les mesures AIRPARIF et la simulation POLLUTO pour

les concentrations d'ozone (en $\mu g/m^3$) (en haut en surface, et en bas à 300m). On note principalement, par rapport à la première simulation (voir rapport n^{o}4) que le modèle ne simule plus de pics irréalistes d'ozone la nuit. Cela ne peut-être dû qu'aux modifications apportées au modèle entre ces deux cas-test: la prise en compte de la vitesse de dépôt selon la nouvelle paramétrisation, la nébulosité horaire (mais la nuit ayant peu d'influence) et un affinement de la paramétrisation du mélange vertical (incluant une nouvelle estimation de la vitesse de rugosité). Il semble cependant difficile de quantifier directement quel est le paramètre qui a eu le plus d'influence.

De ces résultats, on note donc que le modèle reproduit correctement les concentrations sur les deux niveaux verticaux par rapport aux mesures. Ces mesures en surface ne sont plus uniquement à la Tour Eiffel mais aussi présentées pour les autres stations à Paris: cela illustre la grande variablité des concentrations d'ozone sur des sites proches, et étant intégrés dans la même maille horizontale dans le modèle. A la surface, les concentrations sont mieux simulées. On note cependant une sur-estimation de l'ozone pour la dernière journée. Cela s'explique certainement par une sur-estimation des valeurs de mélange, présentées sous la forme des profils de K_z (Fig. 5.5), ainsi que la hauteur réelle de la couche limite (inconnue ici par manque de mesures).

Simulation et comparaisons pour NO_2

La Figure 5.8 présente des comparaisons mesures / modèle selon la même nomenclature que la Figure 5.7. En surface, les comparaisons sont bonnes et on trouve maintenant un bon accord pour les deux dernières journées. On notera principalement comme différence la très forte concentration simulée le 30 Octobre à 16h. Ce n'est pas le cas pour la comparaison à 300m d'altitude, où les comparaisons sont bonnes pour les deux premiers jours mais sous-estimées pour les deux derniers. Il est cependant rare de mesurer des valeurs de NO_2 plus importante à 300m qu'à la surface et la structure même de la prise en compte du mélange vertical est peut-être à remettre en cause sur ce cas-test: principe d'une "diffusion": les sources étant surfaciques, il est difficile de simuler des valeurs plus fortes de NO_2 dans la couche limite qu'à la surface. Cela pourrait s'expliquer par la présence d'une inversion au sein d'une très forte stratification verticale, que la résolution du modèle ne peut retrouver (surtout à partir des champs de vent ECMWF). Pour jauger des possibilités du modèle en dehors de la maille proprement urbaine,

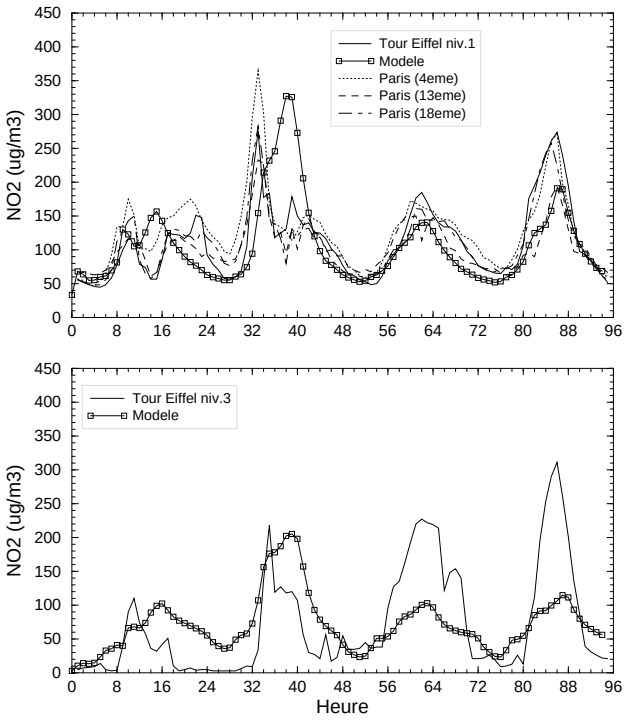


FIG. 5.8: *Comparaison des valeurs de NO_2 simulées à Paris avec les données de la Tour Eiffel*

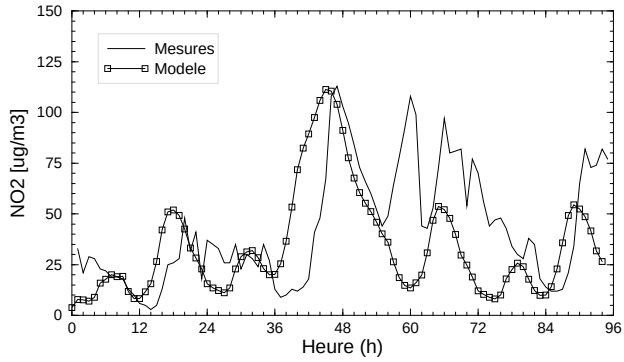


FIG. 5.9: *Comparaison des valeurs de NO_2 mesurées et simulées à Rambouillet, du 9 au 12 Octobre 1995*

la Figure 5.9 présente le même type de comparaison mais à Rambouillet. Les concentrations sont aussi sous-estimées pour les deux derniers jours. On note cependant une différence de concentrations pendant le 30 Octobre. Même si le pic est correctement simulé (à la fois pour sa valeur et l'heure), on remarque que le modèle simule de fortes concentrations beaucoup plus tôt. Dans ce cas, cela peut s'expliquer par le fait que la paramétrisation basée sur les champs ECMWF

simule une sédimentation de la couche limite trop tôt: Les concentrations en NO_2 augmentent trop tôt, la couche stable se mettant en place quelques heures avant la réalité. Pour lever cette ambiguité, il faudrait disposer de champs dynamiques à une échéance horaire inférieure à celle dont nous disposons (6h). Une autre possibilité pourrait être de raffiner les méthodes d'interpolation horaire des champs dynamiques: il manque pour cela des informations supplémentaires indispensables, comme des mesures de surface.

Simulation et comparaisons pour NO

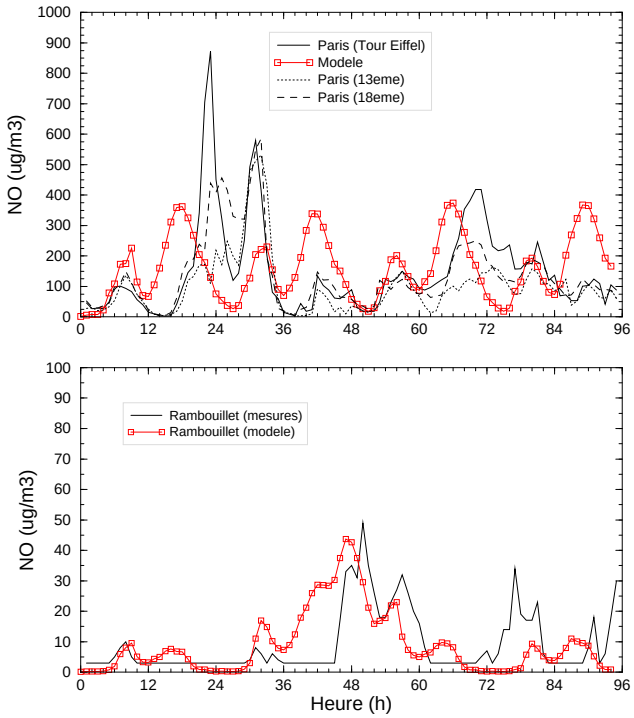


FIG. 5.10: *Comparaison des valeurs de NO mesurées et simulées à Paris et Rambouillet, du 9 au 12 Octobre 1995*

Finalement, et pour ajouter un élément supplémentaire d'interprétation, la Figure 5.10 présente une comparaison mesures / modèle pour les concentrations de NO (en $\mu g/m^3$). Alors que la comparaison est bonne à Rambouillet, on note des différences importantes à Paris. Il semble que cet épisode soit relativement 'hors-norme' pour ces concentrations de NO en ce qui concerne les émissions surfaciques. Les données d'émissions utilisées ici, tirés de la base GENEMIS, sont représentatives d'une moyenne saisonnière. Observer un pic aussi important de NO à minuit dans la nuit du 29 au 30 Octobre 1995 ne peut être le fait que d'une circulation automobile exceptionnelle. Il apparait donc aussi nécessaire de disposer d'émissions plus spécifiques si l'on veut améliorer la simulation. Dans ce cas, il serait interessant d'utiliser des méthodologies de modélisation inverse pour retrouver ces émissions à partir des mesures disponibles.

5.1.4 Conclusion

Cette simulation a bénéficiée des dernières évolutions du modèle concernant principalement la gestion des processus turbulents de la couche de surface (u_*, pris en compte pour K_z et le dépôt sec). Ces améliorations ont permis de bien simuler cet épisode, mais aussi de mettre en avant l'importance de la prise en compre d'une dynamique fine sur Paris dans les cas de faible développement de la couche limite. Les processus convectifs fins ne peuvent être restitués simplement à partir des données ECMWF, disponibles uniquement toutes les six heures. Il serait donc intéressant d'essayer d'affiner cette procédure: pour cela, des données complémentaires (de stations de surface ou de mâts instrumentés) sont indispensables.

Enfin, les comparaisons sur les concentrations observées et simulées de NO mettent en avant la spécificité de ce cas pour la ville de Paris en ce qui concerne les émissions. En perspective, il serait interessant d'essayer de retrouver par modélisation inverse les émissions surfaciques qu'il aurait fallu pour simuler correctement les concentrations observées.

5.2 Septembre 1997

Cette période couvre les journées 29 et 30 Septembre 1997, 1er et 2 Octobre 1997. Pour effectuer ce cas-test, nous disposons uniquement des champs thermodynamiques du Centre Européen, ainsi que des mesures de surface du réseau AIRPARIF. Les simulations effectuées ne seront donc comparées qu'à ces dernieres mesures. La version du modèle utilisée intègre le dépôt sec décrit dans la suite de ce rapport, ainsi que des valeurs de nébulosité intégrée sur la colonne atmosphérique. Le maillage utilisé a 15×9×6 mailles, respectivement en x×y×z, avec Δx=Δy=10km centré sur Paris. De plus, ce cas-test utilise, contrairement à ceux présentés auparavant, des données météorologiques non homogènes spatialement sur le domaine: le programme d'extraction des champs dynamiques ECMWF effectue maintenant une des champs en prenant en compte les valeurs délivrées sur plusieurs dizaines de kilomètres autour du domaine d'étude (pour une prise en compte plus réaliste des gradients horizontaux).

Dans ce chapitre, nous présentons:

- Les données météorologiques d'entrée
- La simulation directe
- Une étude de sensibilité sur le pic d'ozone le 30 Septembre 97 à 15h

5.2.1 Météorologie

Température

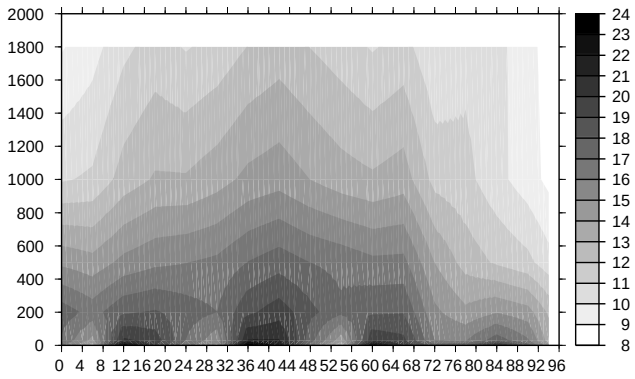


FIG. 5.11: *Série chronologique de température sur Paris du 29 Septembre (0h) au 2 Octobre 1997 (22h).*

Pour les données météorologiques et pour avoir une 'vue d'ensemble' de la situation, nous ne présentons que les données correspondantes à la maille centrale du domaine, c'est à dire à la maille Paris. La Figure 5.11 présente une série chronologique de la température. On note que la température est relativement élevée pour cette saison Septembre-Octobre avec des pics aux heures de maximum d'ensoleillement autour de 23^{o}C. Le maximum de température est atteint le 30 Septembre, la situation ayant tendance à se refroidir en fin de période assez rapidement.

Module du vent

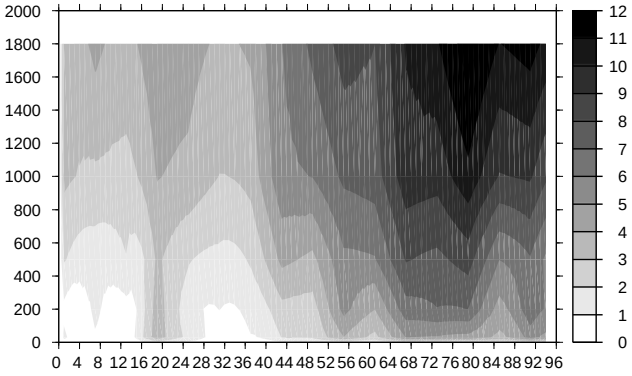


FIG. 5.12: *Série chronologique du module du vent sur Paris du 29 Septembre (0h) au 2 Octobre 1997 (22h).*

Alors que la température décroit rapidement en fin de période, on observe un net renforcement du vent, Figure 5.12. Les valeurs très faibles observées pendant les deux premiers jours sont en grande partie à l'origine des fortes concentrations de polluants relevées. Par la suite, les valeurs sont plus représentatives de ce que l'on observe habituellement dans la couche limite.

Diffusivité verticale turbulente

En comparaison avec d'autres épisodes précédement étudiés avec POLLUTO, les valeurs de K_z apparaissent comme extrèmement faible sur cet épisode, Figure 5.13. En particulier pour les deux premiers jours, où la conjonction d'un vent très faible, uniformément sur la verticale, et d'une température relativement élevée conduit à une paramétrisation de profils de diffusivité verticale turbulente représentative d'un mélange très faible. Pour la dernière journée étudiée, la paramétrisation trouve des valeurs beaucoup plus importante, avec des profils assez atypique de K_z. Dûe à des gradients importants de vent sur la verticale et à une résolution verticale du modèle limitée dans ce cas, les valeurs de K_z sont vraisemblablement sur-estimées. N'ayant pas d'autres types de données pour comparaison, les simulations seront effectuées avec ces profils.

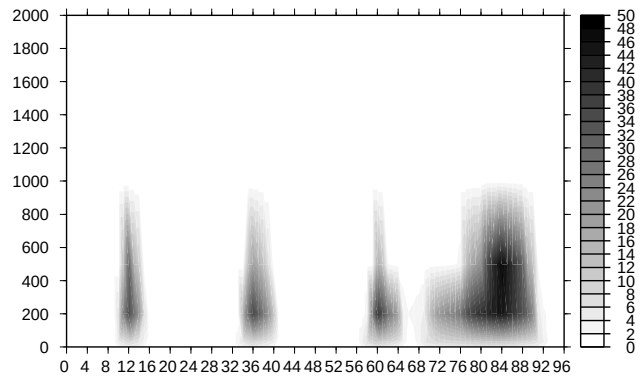


FIG. 5.13: *Série chronologique de diffusivité verticale turbulente sur Paris du 29 Septembre (0h) au 2 Octobre 1997 (22h).*

5.2.2 Simulation directe

Simulation des concentrations d'[O_3]

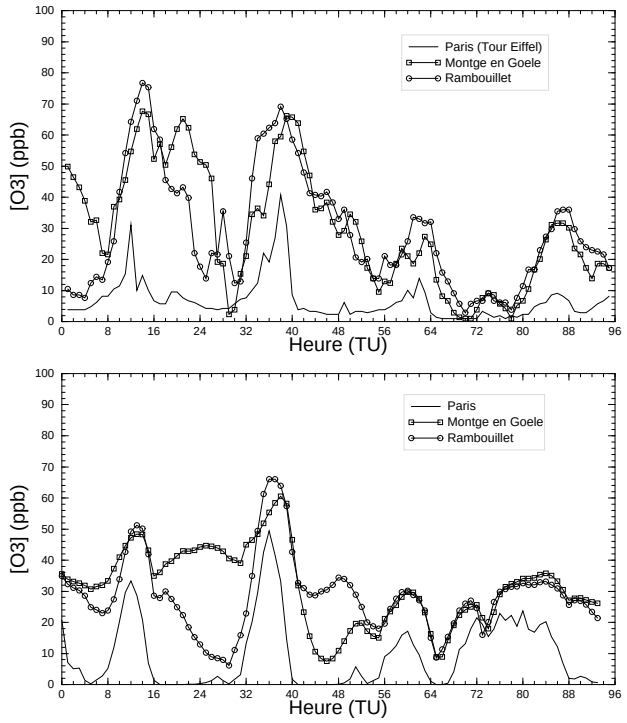


FIG. 5.14: *Simulation directe des concentrations de O_3 (ppb) du 29 Septembre au 2 Octobre 1997. Comparaisons mesures (haut) / calculs (bas).*

La Figure 5.14 présente les concentrations d'ozone en surface, mesurées et simulées du 29 Septembre (0h) au 2 Octobre 1997 (22h) pour trois sites: Paris, Rambouillet et Montgé en Goèle. On note globalement un bon accord entre les mesures et les simulations:

- A Paris, on retrouve correctement les concentrations de l'ordre de 30ppb au pic le 29 Septembre, 45ppb au pic le 30 Septembre et 15ppb au pic le 1er Octobre.
- A Rambouillet et Montgé en Goèle, on retrouve les concentrations et leur évolution diurne, avec le pic global sur la période de 70ppb, le 30 Septembre, et la réduction des concentrations autour de 30ppb, le 1er et le 2 Octobre.

On note cependant quelques différences:

- A Paris, les concentrations sont sur-estimées pour la dernière journée. On retrouve ici l'effet direct d'un mélange (peut-être) sur-estimé: les concentrations au dessus de la couche limite sont directement mélangées dans la couche de surface.
- Les concentrations sont assez sous-estimées à Rambouillet et Montgé-en-Goële pour la première journée. POLLUTO simule aumpic 50 ppb, alors que les concentrations mesurées sont de l'ordre de 80 ppb. Le très faible mélange peut être la cause de cette sous-estimation, les émissions surfaciques restant dans la couche de surface. Par contre, on retrouve tout à fait correctement l'effet de 'pic secondaire' observé sur les mesures en fin d'après-midi.

Cartes de concentrations d'ozone en surface

On note qu'en début de journée, le module du vent est faible et les fortes concentrations observées en surface à 8h sont le reflet des concentrations d'ozone de fond. A 12h, le vent toujours faible continue à induire une titration de l'ozone par les NO_x en milieu urbain (Figure 5.15). Même si le vent forcit, on reste globalement sur une situation de très fortes stagnations des masses d'air sur la région Parisienne, et donc de relativement faibles concentrations d'ozone en milieu urbain, mais fortes en banlieue. A l'inverse, on observe globalement de très fortes concentrations de NO_x en milieu urbain et faibles en région Parisienne.

Simulation des concentrations de [NO_2]

La Figure 5.16 présente les concentrations de NO_2 comparées entre les mesures et le modèle (même principe que pour la Figure 5.14). On note que dans le cas du NO_2, on ne dispose pas des mesures sur le site de Montgé en Goèle. Au contraire, de nombreuses mesures sont disponibles dans l'agglomération Parisienne et montrent la grande variabilité des concentrations, particulièrement pendant les deux premiers

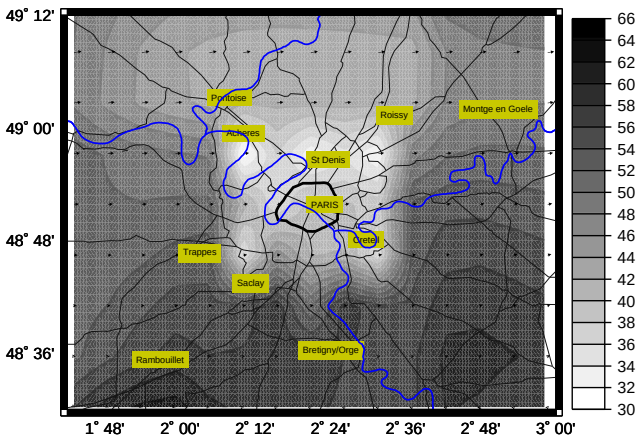


FIG. 5.15: *Concentrations surfaciques d'ozone (ppb) - 30 Septembre 1997 - 12h*

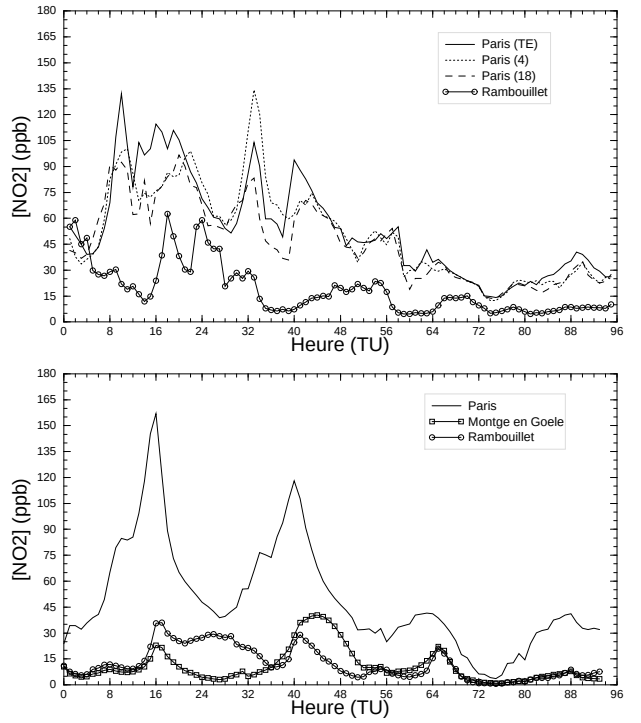


FIG. 5.16: *Simulation directe des concentrations de NO_2 (ppb) du 29 Septembre au 2 Octobre 1997. Comparaisons mesures (haut) / calculs (bas).*

jours. Les simulations à Paris sont dans cette 'enveloppe' des mesures. On note cependant une sur-estimation à l'heure du pic la première journée (135ppb mesurés et 165ppb simulés). Par contre, les concentrations Parisiennes sont bien estimées par le modèle pour les trois jours suivants. De même à Rambouillet, et hormis une sous-etimation en début de première journée, on note une bonne estimation à la fois sur le cycle diurne mais aussi quantitative des concentrations. Enfin, et comme cela avait été remarqué pour les simulations d'ozone, cette période a la particularité de présenter des profils diurnes de concentrations à 'double-pic'. Le modèle a du mal à prendre en compte ce phénomène, principalement dû à des effets convectifs locaux et rapides, qui ne peuvent être restitués dans notre cas avec des données d'entrée issues des champs ECMWF (disponibles toutes les six heures).
Cette difficulté à retrouver des champs dynamiques à petite échelle et à échéance horaire correspond à un problème de fond important: il semble nécéssaire à plus long terme de coupler directement POLLUTO à des modèles dynamiques.

5.2.3 Étude de sensibilité

L'étude de sensibilité concerne le pic d'ozone simulé le 30 Septembre 1997 à 15h à Paris.

Sensibilité aux processus chimiques

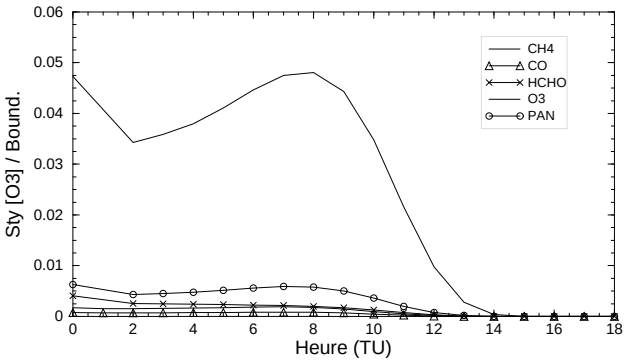


FIG. 5.17: *Sensibilité du pic d'ozone à Paris aux conditions aux limites*

Nous étudions tout d'abord la sensibilité de $[O_3]_{max}$ aux valeurs tabulées des conditions aux limites chimiques. Comme le montre la Figure 5.17, seuls 5 polluants sont prescrits aux limites du domaine de simulation. On notera cependant que le modèle a été prévu pour pouvoir prendre en compte n'importe quelle espèce chimique (pourvu qu'elle soit dans le mécanisme chimique). Généralement, les diverses simulations montrent que ce sont surtout les 5 présentés ici qui ont un impact notable sur les résultats de simulation. Les valeurs employées pour ces conditions aux limites sont reportées dans le Tableau 5.1 Les valeurs

(ppb)	$[O_3]$	$[CH_4]$	[CO]	[PAN]	[HCHO]
29/09/97	85.	1800.	100.	$[O_3]/20$	$[O_3]/50$
30/09/97	68.	1800.	100.	$[O_3]/20$	$[O_3]/50$
01/10/97	37.	1800.	100.	$[O_3]/20$	$[O_3]/50$
02/10/97	41.	1800.	100.	$[O_3]/20$	$[O_3]/50$

TAB. 5.1: *Valeurs des concentrations aux limites du domaine de simulation*

d'ozone sont issues de moyenne des concentrations relevées sur les stations de surface autour de la région Parisienne. Leas valeurs des autres polluants sont arbitraires et correspondent plus à des moyennes 'climatologiques' sur la région. Les résultats montrés sur la Figure 5.17 montrent que les sensibilités sont positives pour toutes les espèces: augmenter la valeur d'un polluant aux limites va augmenter la valeur de $[O_3]_{\max}$. Cette sensibilité est importante puisque au maximum une augmentation de 1% de la valeur de $[O_3]$ (c'est à dire 0.85ppb) induira une augmentation de 0.05% de $[O_3]_{\max}$, c'est à dire 0.025 ppb. Les valeurs utilisées correspondant à des 'moyennes', une erreur de 1 à 2 ppb est plus qu'envisageable. Intégrées sur plusieurs heures, ces conditions aux limites peuvent donc avoir un impact considérable sur les concentrations simulées. On note de plus que cette sensibilité, contrairement aux autres, n'apparait pas juste avant l'heure du pic, mais plusieurs heures avant: cet effet est directement lié à l'advection des concentrations aux limites vers le centre du domaine d'étude ou se trouve la maille horizontale Parisienne. Le vent étant particulièrement faible sur cet épisode, le pic relevé à 8h correspond au temps d'advection de ces concentrations. Après 14h, le vent est trop faible pour qu'une concentration intégrée au bord du domaine puisse avoir la moindre influence sur la chimie de l'ozone à 15h.

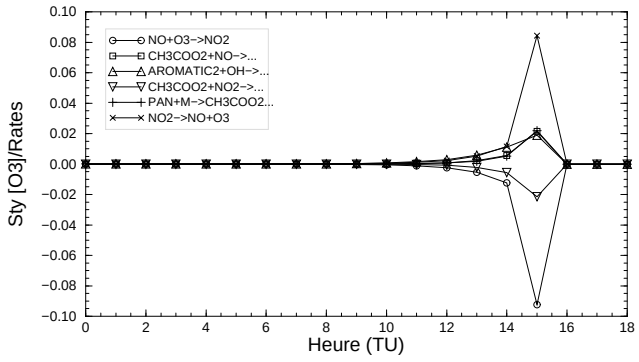


FIG. 5.18: *Sensibilité du pic d'ozone à Paris aux taux de réactions du mécanisme MoCA*

Contrairement aux conditions aux limites, la sensibilité de $[O_3]_{\max}$ aux taux de réactions correspond à un processus rapide. Modifier ces taux de réactions avant 10h le matin aura un impact quasiment nul sur le résultat simulé. Au pic, les sensibilités sont de l'ordre de celles calculées pour les conditions aux limites. Comme pour les cas-tests réalisés sur d'autres périodes avec POLLUTO, on retrouve sur la Figure 5.18 une forte domination de l'équilibre photochimique. Concernant la sensibilité aux émissions surfaciques, Figure 5.19, on retrouve, comme cela a été montré sur d'autres cas-tests, une sensibilité majeure de $[O_3]_{\max}$ aux émissions de trafic, majoritairement constituées de NO_x. La titration rapide de l'ozone par NO va donc induire cette sensibilité négative particulièrement importante: une augmentation de 1% de ces émissions de NO induira une diminution de 0.4% de $[O_3]_{\max}$, c'est à dire de 0.2ppb.

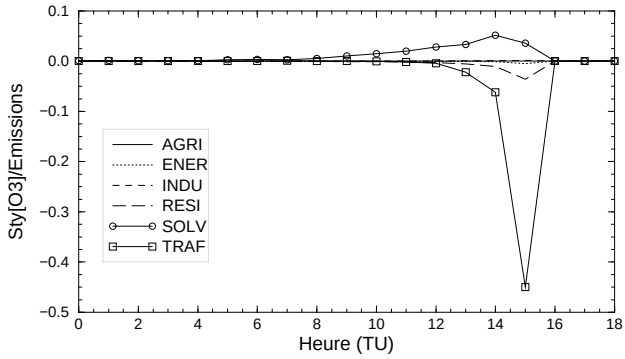


FIG. 5.19: *Sensibilité du pic d'ozone à Paris aux émissions surfaciques par secteurs d'activité*

Sensibilité aux processus dynamiques

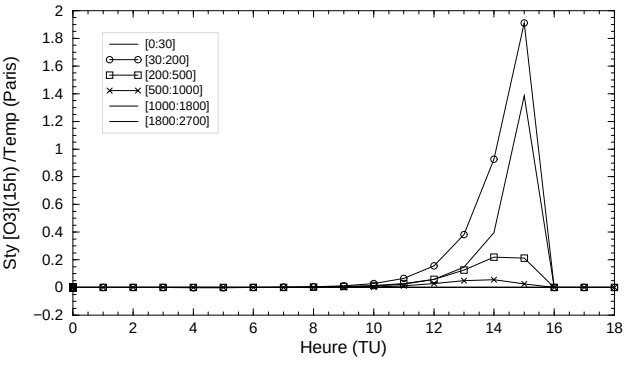


FIG. 5.20: *Sensibilité du pic d'ozone à Paris à la température dans la colonne Paris*

La sensibilité de $[O_3]_{max}$ à la température apparait comme un des paramètres les plus sensibles. Une augmentation de la température induira une augmentation de $[O_3]_{max}$ dans la maille Parisienne. La Figure 5.20 montre que la plus forte sensibilité (contrairement à la plupart des paramètres) n'est pas dans la maille de surface, mais de 30 à 200m. De manière générale, les plus fortes sensibilités apparaissent dans les basse couches: de 0 à 500m. En fait, cela correspond à l'influence de la température sur les taux de réactions chimiques (seule cette influence est prise en compte, le modèle utilisant ces champs de température, mais ne les calculant pas). L'importance relative de cette sensibilité en fonction de la maille verticale est certainement liée aux émissions surfaciques. Pour quantifier la sensibilité à la température en fonction des familles de réactions, une perspective intéressante serait de pouvoir différencier les contributions. En effet, le résultat exprimé ici contient une information globale, intégrant tous les taux de réactions nécessitant la température et donc des réactions chimiques différentes (Arrhénius, Fall-off...): il n'est donc pas possible à partir du résultat intégré de quantifier les influences individuelles.

Les fortes valeurs de sensibilité exprimées Figure 5.20 sont dûes au fait que la température est effectivement un paramètre sensible, mais aussi à la manière dont les résultats sont exprimés. Le modèle utilise des données de température en Kelvin. Une incertitude sur ces données est raisonnablement de 2 à 3 K. Cela correspond alors à 1% des valeurs utilisées couramment, contrairement aux autres paramètres étudiés ici, qui ont des incertitudes beaucoup plus fortes, de l'ordre de 10% (ou plus). Alors que l'on pourra interpréter les autres types de résultats en "extrapolant" les valeurs de sensibilité, la sensibilité à la température trouve directement sa limite sur la Figure 5.20: une augmentation de 1% de la température induira une augmentation de 2% de $[O_3]_{max}$, c'est à dire de 1ppb.

La Figure 5.21 illustre les résultats de sensibilité de $[O_3]_{max}$ au dépôt sec. Pour cela, les résultats sont différenciés en fonction de l'éspèce chimique déposée. Les trois sensibilités les plus fortes concernent les oxydes d'azote: NO et NO_2 et l'ozone, O_3. On note des sensibilités très proches temporellement de l'heure du pic, avec des influences différentes: une sensibilité négative pour le NO_2 et une sensibilité positive pour le NO. Ainsi, augmenter la vitesse de dépôt du NO_2 de 1% va dimimuer la valeur de $[O_3]_{max}$ de 0.01%, ce qui est faible: de l'ordre de 0.005 ppb. A l'inverse augmenter le dépôt de NO va augmenter $[O_3]_{max}$ de 0.005 ppb. A priori dans la couche de surface, le dépôt sec, terme de puit, est un terme compensateur sur les émissions surfaciques (terme de source). Une production accrue

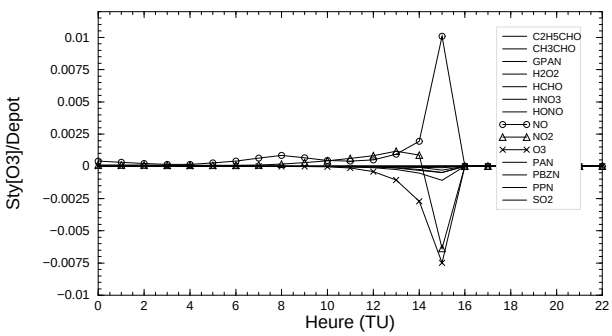


FIG. 5.21: *Sensibilité du pic d'ozone à Paris au dépôt sec dans la colonne Paris*

par les émissions de NO va avoir tendance à réduire le pic d'ozone. Ce résultat est ici confirmé, puisqu'une augmentation de dépôt de NO donc perte, va réduire la valeur de $[O_3]_{max}$. La valeur négative de la sensibilité de $[O_3]_{max}$ au dépôt d'ozone est évidente; augmenter le dépôt d'ozone est effectivement en réduire sa concentration. De même, augmenter le dépôt de NO_2, c'est en disposer de moins pour le convertir en ozone pendant la photolyse. La Figure 5.22 présente la sensibilité de

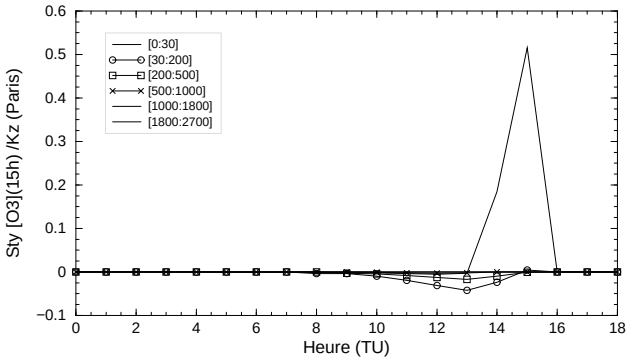


FIG. 5.22: *Sensibilité du pic d'ozone à Paris au K_z dans la colonne Paris*

$[O_3]_{max}$ à la diffusivité verticale dans la maille Paris (K_z en cm^2/s). La sensibilité est la plus importante dans la maille de surface et est positive: une augmentation de 1% de K_z, c'est à dire de 1 cm^2/s, va induire une augmentation de 0.5% de $[O_3]_{max}$. Dans le cadre de ce cas-test, cela montre une très importante sensibilité au mélange vertical. Le processus consiste à mélanger plus intensément l'ozone troposphérique, le ramenant à la surface et augmentant les processus de combinaison entre l'ozone et les NO_x disponibles via les émissions surfaciques.

Comme le montre la Figure 5.23, une augmentation

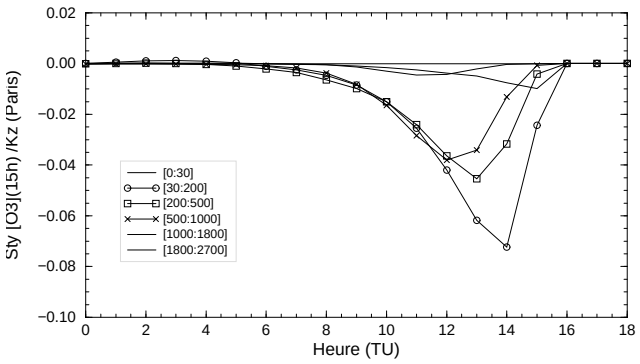


FIG. 5.23: *Sensibilité du pic d'ozone à Paris au module du vent $|U|$ dans la colonne Paris*

de la force du vent va induire une diminution de la valeur de $[O_3]_{max}$. Ce résultat désormais classique (au sens où cela a déjà été présenté dans les rapports précédents) exprime l'évacuation des émissions surfaciques de la maille étudiée. Plus le vent est fort, moins les émisions surfaciques stagnent et moins les mécanismes chimiques sont à même de produire de l'ozone.

Bilan des sensibilités

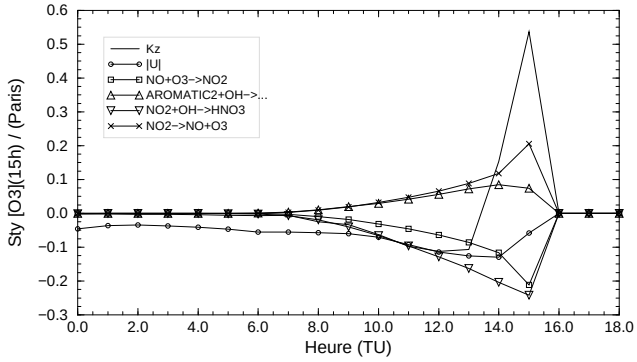


FIG. 5.24: *Sensibilité du pic d'ozone à Paris à tous les paramètres du modèle intégrés sur le domaine de simulation le 30 Septembre 1997 à 15h.*

On peut poser comme hypothèse que si l'on modifie un paramètre dynamique ou chimique (sauf les émissions surfaciques) concernant les données d'entrée du modèle, tout le domaine sera affecté de manière équivalente. En effet, dans le cas des champs dynamiques, interpolés à partir des données ECMWF, une sous-estimation ou sur-estimation de l'ordre de quelques % sera effective partout. De même, une modification d'un taux de réaction sera répercuté sur l'ensemble des mailles. Toujours selon le même type d'hypothèse, il semble vraisemblable qu'un biais sur une donnée ne sera pas que sur une seule maille verticale, mais affectera le profil au complet. Il est donc aussi intéressant, et en pratique réaliste, d'exprimer les résultats intégrés sur tout le domaine d'étude en x, y et z. On obtient alors une unique série chronologique par paramètre pour la sensibilité d'un polluant à une heure et un endroit donné.

On remarque tout d'abord que la sensibilité la plus forte est relative au K_z et est positive. De plus, elle est concentrée dans les dernières heures avant le pic, contrairement aux autres processus: la concentration d'ozone est donc très sensible au mélange vertical et cela juste avant le pic. De plus, la sensibilité au vent, négative montre une influence très étalée dans le temps: ainsi, une perturbation du module du vent dès le début de la journée aura encore une influence non négligeable sur le pic à 15h.

5.2.4 Conclusion

Une simulation sur le cas test du 29 Septembre au 2 Octobre 1997 a été présentée. Pour cela, les données utilisées en entrée ont été extraites des champs dynamiques prévus du Centre Européen. La simulation directe des concentrations donne globalement des résultats satisfaisants pour cette période, très contrastée météorologiquement (grandes variations de température et de vitesse du vent, avec un mélange assez faible). De plus, nous avons présenté une étude de sensibilité complète (à la fois concernant les processus dynamiques et thermiques). Cela a permis de comparer globalement des sensibilités de processus très différents mais intervenant tous sur la concentration finale de polluant que l'on cherche à estimer.

5.3 Juillet 1994 et Août 1997 (*Article Journal of Geophysical Research)*

Sensitivity of photochemical pollution using the adjoint of a simplified chemistry-transport model

Laurent Menut, Robert Vautard

Institut Pierre Simon Laplace, Laboratoire de Météorologie Dynamique du CNRS, Ecole Polytechnique, Palaiseau, France.

Matthias Beekmann

Institut Pierre Simon Laplace, Service d'Aéronomie du CNRS, Université P.M. Curie, Paris, France

Cécile Honoré

Institut Pierre Simon Laplace, Laboratoire de Météorologie Dynamique du CNRS, Ecole Normale Supérieure, Paris, France.

Abstract. The nature of two summertime photooxidant pollution episodes over Paris is investigated by means of adjoint modeling. The first episode (July 12, 1994) is characteristic of a 'local production' episode, while the second (August 12, 1997) is mostly due to advection into the urban area of high concentrations of ozone. We calculate the sensitivities to emissions of individual primary species and to reaction rate coefficients using the adjoint of a simplified multibox model representing the urban and suburban areas of the city of Paris. Sensitivity to emissions demonstrates that the first episode is essentially sensitive to volatile organic compounds (VOC)/NO_x emissions, while the second is sensitive to NO_x emissions. These results also point out the two important emission activity categories: traffic and solvent use, the second one being more sensitive than the first one. Sensitivity to reaction rates indicates that oxidant production is only sensitive to a few reactions. The high sensitivity of photochemical pollutants peaks to particular chemical reactions points out the necessity to refine the knowledge of their reaction rates.

1. Introduction

Air quality management in urban areas has become, over the last few decades, a major problem for decision makers. In some critical areas and for some pollutants, atmospheric concentrations have undergone a drastic decrease, due to adequate emission regulations. However, the relationship between emissions and atmospheric concentrations can be obscured by the nonlinear character of chemical transformations. Such is the case of the problem of ozone level reduction in urban and suburban areas. Recent articles and reports show indeed that the impact of regulations on ozone levels can be quite weak [*Strand and Hov*, 1994; *Bruckmann and Wichmann-Fiebig*, 1997; *Vautard et al.*, 1998]. The same problem probably occurs for air pollution by aerosols, since they are formed both by direct emissions and by gas-particle conversions.

The key question is to determine the sensitivity of pollutant concentrations to emissions of individual pollutants. In practical terms this means to determine the sensitivity of pollutant concentrations to a reduction of emissions of given emission categories (traffic, point sources, etc...) at given times and locations.

The problem of sensitivity of air pollutant concentrations to other factors (meteorology, chemical reaction rates, etc...) addresses many research questions that are not necessarily of major concern for decision makers, but however are fundamental

to our understanding of the physical and chemical mechanisms of air pollution.

Most of the sensitivity questions are left to modelers since the experimental approach is difficult and expensive at the scale of a city. The traditional approach to sensitivity consists in performing "twin simulations" with one parameter perturbed. While this method is quite efficient in determining the impact of regulations of a few control parameters, it generally requires too many simulations when the local (in space or time) character of sensitivity is addressed. For instance, assume that one wants to determine the sensitivity of a pollutant concentration to the reduction of emissions in each individual three-dimensional (3-D) model grid cell; this would require a control simulation and as many sensitivity simulations as grid cells.

Thus direct modeling can not address all sensitivity issues. Some recent studies use automatic differentiation [*Carmichael et al.*, 1997] or the 'direct decoupled method' [*Gao et al.*, 1995; *Seefeld and Stockwell*, 1999] to retrieve sensitivity of ozone to initial conditions or to time-dependent rate parameters. In this paper we propose a complementary approach, based on adjoint modeling, that could be used for the kind of problems mentioned above. The aim of the adjoint of a simulation model is to calculate the gradients $\partial c/\partial p_i$ of a scalar quantity c to a collection of N parameters $(p_i, i = 1, N)$ at the cost of a few direct simulations. The development of adjoint models was initially proposed in a simplified context by *Marchuk* [1974] and more theoretically developed by *Lewis and Derber* [1985] and *Talagrand and Courtier* [1987] within the context of meteorological data assimilation. Adjoint models are now widely used, for instance in the operational setting of 4D-VAR assimilation of European Center at Medium-range Weather Forecasts [*Filiberti et al.*, 1998], or in sensitivity studies in the context of the NCEP Medium-range Weather Forecasts [*Li and Navon*, 1998], and air quality [*Gao et al.*, 1995]. Recently, idealized experiments of chemical data assimilations have been performed [*Elbern et al.*, 1997; *Elbern and Schmidt*, 1999], using the EURAD chemistry-transport model and its adjoint. The adjoint model can also be used for inverse modeling of boundary conditions, such as demonstrated by *Vautard et al.*, [1998]. However, as far as we know, the adjoint of a chemistry-transport model has never been used for determining sensitivities of air pollutants to emissions and other parameters.

We propose here the application of the adjoint of a simplified urban photochemical model to the determination of the sensitivity of two summer photochemical episodes (July 12, 1994 and August 12, 1997) to various parameters, including emissions, over the urban area of Paris and its suburbs. We examine in particular the sensitivity of the ozone and nitrogen dioxyde peak concentrations, which were quite high for both days (about 100 ppb for ozone), to both categorized and individual pollutant emissions and chemical reaction rates.

In section 2 we describe the model used. Section 3 is devoted to the description of two case studies. Sections 4 and 5 present respectively the results of sensitivity to emissions and reaction rates.

2. The Model and the Adjoint Formulation

2.1. Model General Formulation

2.1.1. Model geometry The purpose of this paper being mostly methodological, we use, throughout this paper, a simplified urban chemistry-transport model, CHIMERE. The model formulation consists of a somewhat more realistic adaptation of the box model approach proposed by *Jin and Demerjian* [1993]. Our aim is not to represent the detailed wind circulations and pollutant fields at small scale, but rather to model the urban chemistry-transport problem at the scale of a big city in a qualitatively correct manner.

The city of Paris and its surroundings clearly calls for such a simplified representation, since it is located in a plain area, and the urban structure is mostly concentrated in the center with rural areas almost all around.

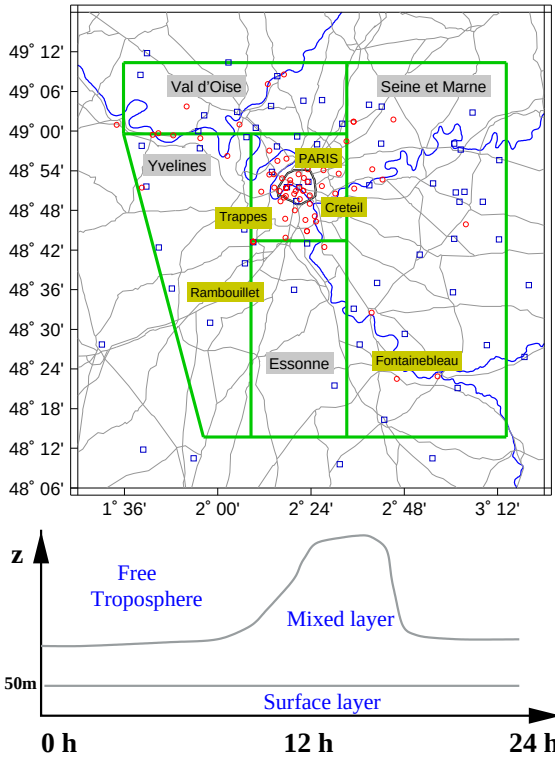


Figure 1. *Principle of the CHIMERE geometry for the Paris area. (top) The city of Paris is located at the center of the map. The five boxes defined for the model are represented with the bold solid lines, including the name of the area: "Paris" for the urban box, "Val d'Oise", "Yvelines", "Essonne" and "Seine et Marne" for the suburban boxes, with the cities of Creteil, Fontainebleau and Rambouillet. (bottom) Only two vertical layers are taken into account in the calculation: the surface layer, with a constant height of 50m, and the mixed layer, with a diurnal height evolution .*

To account for this structure, the model domain, displayed in Figure 1, is divided horizontally into five boxes. The central box represents the most urbanized area (Paris and the "Petite Couronne"), while the other four boxes represent suburban and rural administrative districts. This geometrical choice is motivated by its compatibility with the emissions database, provided as totals within these districts. While the boundaries of the districts remain approximate, their surfaces are exact, in order not to overestimate or underestimate average surface sources.

It is noteworthy that the city pollution plume cannot be correctly simulated by the model, due to the fairly large external box sizes of the model. In fact, these external boxes are only used for providing species concentrations at the boundaries of the central domain. As these boxes only played a boundary role (dynamical and chemical, including surface emissions), the results, thoughout this paper, are only considered within the central box: the urban box.

Along the vertical, the model represents the boundary layer, divided into a surface layer of constant height h_s=50 m and a mixed layer of variable thickness $\overline{h}$. Mixing is assumed between the two model layers and air from above is entrained into the mixed layer during its growth in early morning to mid afternoon.

2.1.2. Meteorological forcing One of our main motivations in the construction of this model is actually to forecast daily concentration maxima. In view of this application, which will be described in a future article, the model has to be forced by routinely available meteorological analyses and forecasts. In the present paper, the model is entirely forced by the local values (over the "Paris grid point") of European Centre for Medium-Range Forecasts (ECMWF) first guesses (6-hour forecasts). This choice, instead of using analyses, is motivated by the lack, or erroneous structure, of some necessary variables (mainly cloudiness) in the ECMWF analyses.

Owing to the simplified character of the model, and the large-scale nature of meteorological input data, all the meteorological variables used are assumed to be horizontally homogeneous, but layer and time dependent over the model domain. As meteorological forcing, the model requires (1) wind values (u and v) in each layer, used for horizontal transport, (2) temperature (T), used for the calculation of chemical reaction rates, (3) specific humidity (q), used for chemistry, (4) air density

(ρ), also used for chemistry, (5) cloudiness (n) , used for the attenuation of photolysis rates, and (6) boundary layer height ($\overline{h}$).

The first four variables are calculated by averaging ECMWF data within the two model layers. They are originally provided with a 6-hour frequency, and they must undergo a time interpolation (splines) in order to obtain hourly values.

The calculation of the boundary layer height is based on the geometry of the potential temperature profile. It is the height $\overline{h}$ at which potential temperature $\theta(z = \overline{h})$ reaches the value of potential temperature at some reference altitude $\theta(z_0)$ (z_0=50 m), plus an extra temperature departure θ', in order to account for the thermal extra temperature near ground level. In order to smooth out occasional irregularities of the potential temperature profile, the height is estimated for 100 values of θ', drawn from an exponential distribution with an average of 1^o, and the mean height is taken for input to the CHIMERE model.

2.1.3. Chemistry transport budget equation Within each model box, the evolution equation of species concentrations $C(t)$ is taken as its flux budget:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = F_h^+ + F_m^+ + F_c^+ + F_e^+ - F_h^- - F_m^- - F_c^- - F_d^-,$$

where superscripts ($^+$) and ($^-$) denote the production and loss fluxes, respectively. Subscript h stands for horizontal transport, m for mixing and entrainment, c for chemistry, e for emissions, and d for dry deposition.

2.2. Physical Parameterizations

2.2.1. Horizontal transport Within each model box, horizontal advection fluxes F_h^+ and F_h^- are calculated from the upstream formulae:

$$F_h^+ = \frac{1}{S}\sum_k l_k V_k C_k \qquad \mathrm{F_h^-} = \frac{1}{\mathrm{S}}\sum_{\mathrm{k'}} \mathrm{l_{k'} V_{k'} C},$$

where the two above sums run on adjacent upstream and downstream boxes, respectively C_k are the corresponding upstream concentrations, V_k and $V_{k'}$ are the components of the wind field normal to the interfaces, l_k and $l_{k'}$ are the lengths of these interfaces, and S is the box surface. This upstream advection scheme, of first order, is particularly well suited in the case of an irregular mesh such as in the present model.

2.2.2. Vertical mixing and entrainment Again for the sake of simplicity, mixing between the surface layer and the mixed layer is taken as a diffusion of species between them. In the surface layer this parametrization leads to

$$F_m^+ = k(\overline{h})\frac{C_{\mathrm{mix}}}{h_s} \qquad F_m^- = k(\overline{h})\frac{C_{\mathrm{surf}}}{h_s},$$

where $k(\overline{h})$ ($\mathrm{m^2 s^{-1}}$) is the diffusion coefficient, assumed to depend only on $\overline{h}$. Such a parameterization is reasonable during convective hours, but does not account for mechanical turbulent fluxes. An empirical formula is chosen for $k(\overline{h})$:

$$k(\overline{h}) = a + b\overline{h}$$

where $a = 0.4$ $\mathrm{m^2 s^{-1}}$ and $b = 0.3$ $\mathrm{ms^{-1}}$ are constants adjusted by trial and errors in order for the model to fit the observed concentrations not only during the studied episodes but also over the five entire summer seasons of 1994 to 1998.

In the mixed layer the expressions of the mixing fluxes are:

$$F_m^+ = k(\overline{h})\frac{C_{\mathrm{surf}}}{(\overline{h} - h_s)} + \frac{C_{\mathrm{top}}}{(\overline{h} - h_s)}.\max\left(0, \frac{\mathrm{d\overline{h}}}{\mathrm{dt}}\right) \quad (1)$$

$$F_m^- = k(\overline{h})\frac{C_{\mathrm{mix}}}{(\overline{h} - h_s)} + \frac{C_{\mathrm{mix}}}{(\overline{h} - h_s)}.\max\left(0, \frac{\mathrm{d\overline{h}}}{\mathrm{dt}}\right) \quad (2)$$

The last term in equations (1) and (2) represents the entrainment of air from aloft, which is active only when $d\overline{h}/dt$ is positive, that is during the morning growth of the mixed layer.

2.2.3. Boundary conditions Only five pollutants are advected from outside of the domain: Carbon monoxide, methane, ozone, peroxy acetyl nitrate (PAN) and formaldehyde. Thus only these have nonzero concentrations, which are taken to

be equal both on the lateral side and at the top of the model domain. The CO concentration at the boundary is taken as 100 ppb (direct sensitivity studies with other CO values have shown that this initial condition does not modify the modeled species concentrations), the methane concentration is taken as 1.8 ppm, and the other three have variable concentrations, taken as the "daily background values". In this study we first estimate the ozone background by the afternoon peak value of rural measurements taken on the upstream side of Paris, by the regional air quality network AIRPARIF, and second we estimate the PAN background value as 1/50 times the ozone value and the formaldehyde as 1/20 times the ozone value. These ratios are in agreement with episode values taken at rural sites in the Tropospheric Ozone Research (TOR) network [*Volz-Thomas et al.*, 1997]. These boundary conditions are only representative of vertically averaged values.

2.3. Chemistry

2.3.1. Gas phase chemistry The gas phase chemical mechanism implemented in the model is the ModèlE Lagrangien de la CHImie de l'Ozone à l'échelle Régionale (MELCHIOR) mechanism [*Lattuati*, 1997] containing 70 species and more than 200 reactions. The mechanism is only discussed briefly here, as will be presented in more detail in a future paper (M. Beekmann and M. Lattuati, manuscript in preparation). The MELCHIOR mechanism can be regarded as an extended version of the European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) mechanism [*Simpson et al.*, 1993]. EMEP was recently compared to the much more extensive Institute För Vatten OCH Lüftvardsforskning (IVL) mechanism for an urban scenario (London plume) and showed very similar results. MELCHIOR was developed starting from an earlier mechanism of *Hov et al.*[1985].

The inorganic part of MELCHIOR is classical. As in the EMEP mechanism, the model hydrocarbons are representative for a class of hydrocarbons. The primary hydrocarbons included are methane, ethane, *n*-butane (representing alkanes with three or more C atoms), ethene, propene (representing internal and external alkenes with three or more C atoms), *o*-xylene (representing aromatic hydrocarbons), and isoprene (representing also terpenes). Again, as in the EMEP mechanism, the simplified degradation of these hydrocarbons yields 10 oxygenated species, including formaldehyde, acethaldehyde, methyl-ethyl-ketone, dicarbonyls, unsatured carbonyls, and alcohols.

In extension to the EMEP mechanism, the recombination reactions of peroxy radicals are treated in more detail, the number of reactions nevertheless being limited by only including self-reactions and reactions with CH_3O_2 and CH_3COO_2. Also, NO_3 is allowed to react with alkenes to form organic nitrates and to react with RO_2 radicals to form carbonyl compounds. Reaction rates were updated from *Atkinson et al.* [1997] and *De More et al.* [1997]. Heterogeneous reactions are not included, but the effect of clouds on the photolysis frequency is taken into account.

2.3.2. Radiation and deposition The photolysis constants have a major influence in the ozone production and must be carefully evaluated. A "two-stream" radiative transfer model was used, as proposed by *Isaksen et al* [1977], and updated by *Jonson and Isaksen* [1991]. Note that the radiative model was used for meteorological conditions adapted to the cases studied (with an albedo of 0.13, a typical value for a site like the Paris area, and a temperature profile representative of midlatitude during summer). The photolytic constants used for the chemical mechanism are the averaged values found from ground to 1000 m height. Clouds (with cloudiness C) may attenuate these values and are taken into account using very simple parameterizations (without a dependence on wavelength or zenith angle). The *Van Loon* [1994] formula is used with the multiplicative factor α to the constants, as $\alpha = 1 - 0.75.C^{3.4}$. Urban aerosols are not taken into account in this model version. Only dry deposition is taken into account (which is not a major problem, as the cases studied represent dry situations). The deposition velocities are considered as input parameters for the model, as

a function of the model species and the simulated box.

2.4. Emissions

Hourly values of surface anthropic emissions are given for 15 primary pollutants: NO, NO_2, CO, SO_2, CH_4, and the 10 following nonmethane volatile organic compounds (NMVOC): ethane, *n*-butane, ethene, propene, *o*-xylene, formaldehyde, acetaldehyde, methyl ethyl ketone, methanol, and ethanol. As said before, these model species represent lumped categories of real NMVOCs. The whole procedure of model emissions construction follows two steps. We briefly recall here these two steps, and the reader is referred to *Vautard et al.* [1997] for further details. We used two data sources: the CITEPA (1993) inventory, providing annual totals of emissions of NO_x, SO_2, CO, CH_4, and NMVOCs (nonspeciated), and the Generation of European Emission Data for Episodes (GENEMIS) project [1994] database, used for NMVOC speciation and temporal disaggregation of annual totals to hourly values (Figure 2).

The first step is speciation and temporal disaggregation of annual totals within each administrative disctrict: annual emissions of NO_x are first speciated as 5% of NO_2 and 95% of NO. Then we use the GENEMIS NMVOC speciation for the same districts and for six types of emission categories (traffic, solvents, industry (except solvents), energy extraction/production, residential (except solvents), and agriculture. For each activity, we then obtain a speciation, in terms of 32 NMVOC National Acid Precipitation Assessment Program (NAPAP) classes [*Middleton et al.*, 1990] for annual emissions. Temporal variations are then calculated on the basis of GENEMIS data again, for three day types (weekday, Saturday, and Sunday), for each calendar month, each hour, and each activity sector. Only the weekday diurnal profile for traffic is not taken from the GENEMIS database, but from a recent publication of the emission profile of CO in the Paris area by *Sallès et al.* [1996].

Once the disaggregation step is performed, an aggregation step, for the lumping of NMVOCs into model species, is achieved using the *Middleton et al.* [1990] procedure using a time-integrated OH concentration (INTOH) of 1.0 ppt min as a control parameter value. We noticed that results are fairly insensitive to the value of INTOH. Isoprene is considered as the only primary biogenic pollutant. Its emission parameterization follows the model of *Guenther et al.* [1993]. Emissions of isoprene thus depend on temperature, while anthropic emissions do not (but probably should).

2.5. Numerics

Since physical and chemical processes are expressed in terms of fluxes, they can easily be integrated numerically all together, thus avoiding the classical "operator splitting" method which can lead to errors in certain circumstances [*Lanser and Verwer* 1998]. In fact, all model equations can be written under the following form:

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

which allows the use of a variant of the classical quasi-stationary state approximation (QSSA) scheme. This variant simply consists of the implicit midpoint formula. A first iteration simply consists of the classical explicit QSSA formula:

$$\begin{aligned} C_i(t+\delta t) &= C_i^e(t) + (C_i(t) - C_i^e(t)) \\ &\quad \exp\left[-\mathrm{L_i(C_i(t),t)}\delta\mathrm{t}\right], \end{aligned}$$

where $C_i^e(t)$ corresponds to the equilibrium value as

$$C_i^e(t) = \frac{P_i(C_i(t),t)}{L_i(C_i(t),t)}.$$

The following iterations are performed as

$$\begin{aligned} C_i(t+\delta t) &= C_i^e(t+\delta t/2) + (C_i(t) - C_i^e(t+\delta t/2)) \\ &\quad \exp\left[-\mathrm{L_i(C_i(t+\delta t/2),t)}\delta\mathrm{t}\right], \end{aligned}$$

where the production and loss terms are estimated at the middle of the interval. This implicit version of QSSA provides a great stability to the original scheme and is efficient in terms of accuracy, since two iterations and a time step of 30 s were found to

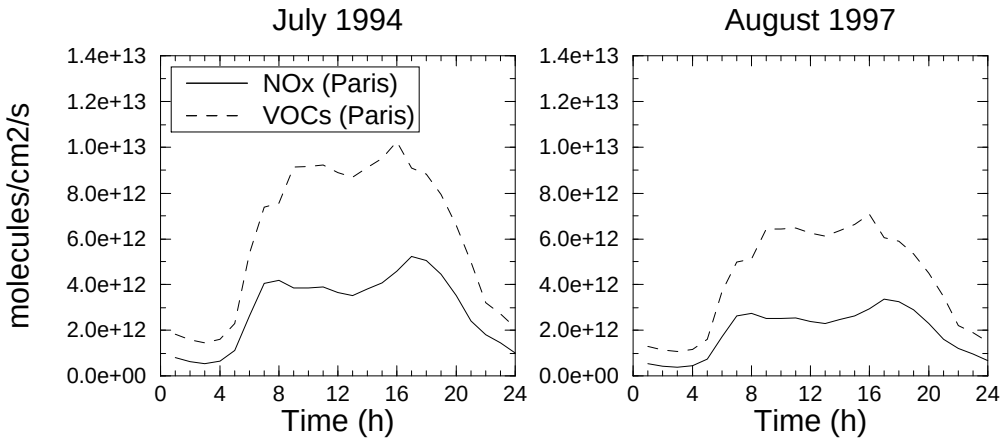


Figure 2. *Diurnal evolution (from 0000 to 2400) of VOCs and NO_x surface emissions (in molecules cm^{-2} s^{-1}) used for the studied cases of July 1994 and August 1997.*

yield small errors relative to the same method using time steps of 1 s. This modified QSSA scheme was also compared to the TWOSTEP algorithm proposed by *Verwer and Simpson* [1995] and also yielded small differences.

2.6. The Adjoint Model Formulation

As stated in the section 1, the main objective of an adjoint model is the calculation of the gradient $\nabla H(X)$ of a scalar function $H(X)$. This gradient depends on the prognostic variables of the model, here the pollutant concentrations, with respect either to initial conditions or model parameters. The appendix describes how the adjoint of a model can indeed allow the calculation of such gradients.

In the case of this study, we use the adjoint model of CHIMERE for sensitivity calculations. Then, we aim at estimating the sensitivity of a simulated peak of a pollutant with respect to model parameters. For the results presented in the next sections, we define three types of scalar function $H(X)$: peak values of O_3, O_x (= O_3+NO_2), and NO_2 (hereafter called $[O_3]_{max}$, $[O_x]_{max}$ and $[NO_2]_{max}$, respectively), on July 12, 1994 and August 12, 1997. Units used for sensitivities are percent by percent (%/%): For example, results for the sensitivity of $[O_3]_{max}$ to the rate of the first chemical reaction (denoted by R_1), will be calculated as $(\partial[O_3]_{max}/\partial R_1)(R_1/[O_3]_{max})$. The results that will be given refer to changes in the parameters imposed during one hour.

The adjoint of the CHIMERE model has been developed on a line-by-line basis, reversing the order of operations and switching inputs and outputs of routines. Thus the gradients are calculated in an exact manner, to the computer accuracy (64 bits). The adjoint model was tested by the Taylor expansion verification method.

3. The Two Episodes Under Study: July 12, 1994 and August 12, 1997

In this paper the periods of the July 11 and 12, 1994 and the August 11 and 12, 1997 are chosen for the sensitivity study. This selection was made because (1) both periods correspond to strong photochemical pollution events over the Paris area, and (2) the origin of the events is apparently different, due to different local meteorological conditions. Both periods are different also from a chemical point of view, as we shall see below. From urban and rural O_3 and NO_2 measurements in and around the Paris region performed by the AIRPARIF air quality survey network, it appears that local O_x production was more intense during

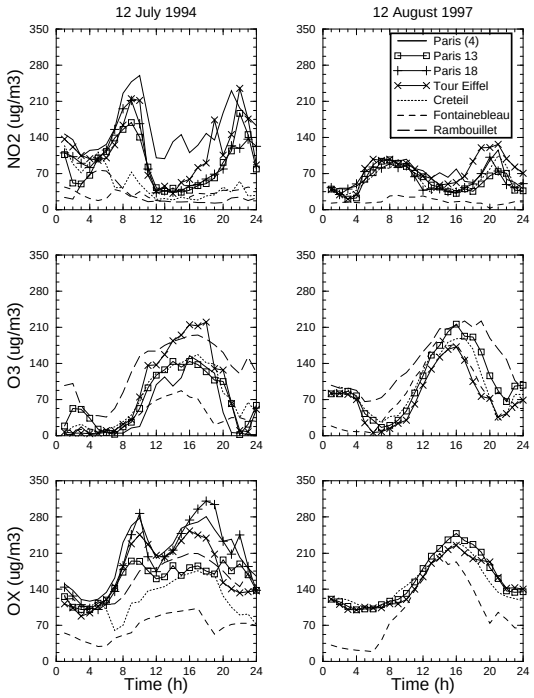


Figure 3. *Ground measurements of (top) NO_2, (middle) O_3 and (bottom) O_x for the two days studied: July 12, 1994 and August 12, 1997.*

July 12, 1994 while the more homogeneous measurements on August 12, 1997 suggest larger scale ozone advection, (see Figure 3). In the following, the evolution of meteorological parameters is discussed in more detail.

3.1. Meteorological Situations

The surface layer temperatures are values at the first ECMWF model level ($\approx$ 35 m) (see Figure 4). Maximum values are similar for August 11, 1997 ($T \approx 28^o$C around 14h) and August 12, 1997 (T$\approx 30^o$C around 1400 hours). On July 11 and 12, 1994, maximum values of respectively $T \approx 24^o$C (1600) and $T \approx 29^o$C (1500) are observed.

For the July 1994 period, the mean wind speed in the surface layer (Figure 4) appears to be rather constant, with $|U| \approx 2$m s^{-1}. A decrease in wind speed values is oberved for the period of August

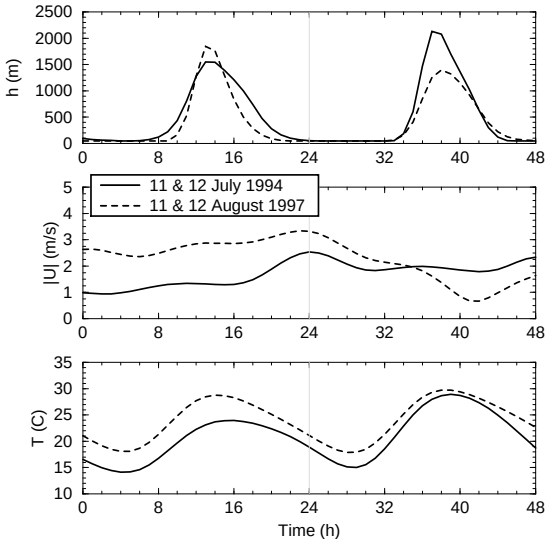


Figure 4. *(a) Comparison of boundary layer height $\overline{h}$ estimated from ECMWF data, (b) surface layer wind speed (in m s^{-1}) and (c) surface layer temperature (in ^{o}C) for both periods studied: July 11 and 12, 1994 (solid line) and August 11 and 12, 1997 (dashed line).*

1997: While wind speed was rather constant on August 11, 1997, $|U| \approx 3m.s^{-1}$, one observes an important decrease during August 12, 1997, from $|U| \approx 3$m s^{-1} to $|U| < 1$m s^{-1} at the $[O_3]_{max}$ time. This corresponds to a continuous increase of the residence time of pollutants in the central model box (30 km wide) during that day from approximately 3 hours for U=3 m s^{-1} to 8 hours for U=1 m s^{-1}.

For both periods the boundary layer height $\overline{h}$, as derived from ECMWF potential temperature profiles (see section 2.1.2) displays maximum values typical for sunny summer days. The maximum height is larger on July 11, 1994 (2150 m) than on August 11, 1997 (1400 m), and the maximum is reached earlier on July 12, 1994 (1300) than on August 12, 1997 (1400). Thus vertical mixing and dilution of emissions will be more important on July 12, 1994.

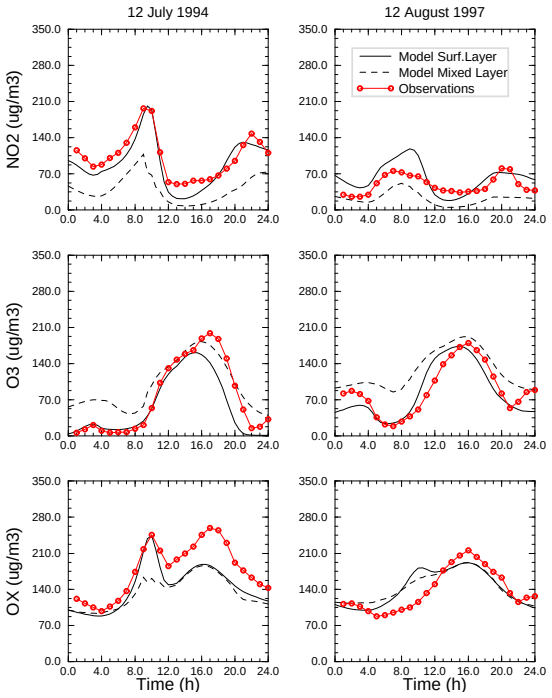


Figure 5. *Modeled values of NO_2, O_3, and O_x concentrations for July 12, 1994 (left) and August 12, 1997 (right). For both days, plots at top, middle and bottom represent the NO_2, O_3, and O_x evolution from 0000 to 2400, respectively. The solid line is the result for the surface layer, and the dashed line for the mixed layer. These values are comparable to the measurements, presented in Figure 3, and to the line with circles corresponding to urban measurement averaged values.*

3.2. Ground Measurements of O_3 and NO_2

Figure 3 presents hourly average ground measurements of NO_2, O_3 and O_x over the model domain (data issued from the AIRPARIF network), on July 12, 1994 and August 12, 1997 (from 0000 to 2400 UT). On July 12, 1994, values together with the daily rural peaks of eastern rural stations suggest background ozone values of about 60 ppb, which were taken as the model boundary conditions. It is noteworthy that all rural stations display much lower values than urban ones, indicating the strong photooxidant build up during this episode. A different behavior is observed on August 12, 1997. The spread of ozone concentrations is much less pronounced with rural values comparable to urban ones. We are led to conclude that at least a significant fraction of the ozone is advected into the domain, while local production seems less important than for July 12, 1994. In the case of August 12, 1997, 73 ppb of background ozone value was used in the model.

3.3. Comparison of Model Simulations With Measurements

Figure 5 compares the diurnal variations of O_3, NO_2, and O_x concentrations, as simulated in the surface layer of the central model box and as averaged over all observations in this box. The NO_2 peak in the morning is very well reproduced on July 12, 1994, while somewhat overestimated on August 12, 1997. The afternoon ozone and O_x peaks on July 12, 1994 are underestimated by the model and appear 1-2 hours too early. However, one has to keep in mind the large spread in the

urban measurements on that day which makes the comparison with the central model box corresponding to a 30 km average difficult. On the contrary, O_3 and O_x maximal concentrations are quite well simulated on August 12, 1997. In the following sections, sensitivity studies will be based only on model results and differences with observations should be kept in mind.

4. Sensitivity to Emissions

4.1. Sensitivity to Model Species Emissions

We first investigate the relative sensitivity of the photooxidant peaks to the model emitted species, and the time variations of this sensitivity. In the MELCHIOR mechanism, these species are NO, NO_2, CO, SO_2, CH_4, C_2H_6, *n*-C_4H_{10}, C_2H_4, C_3H_6, isoprene (C_5H_8), *o*-xylene (C_8H_{12}), HCHO, CH_3CHO, $CH_3COC_2H_5$, CH_3OH, and C_2H_5OH. As pointed out in section 2.4 each VOC species in the model represents in general a class of compounds. Besides, sensitivities are calculated by considering infinitesimal emission changes taken as uniform over all surface model boxes. In Figure 6, we display for both July 12, 1994 and August 12, 1997 the sensitivity of the photooxidant peaks. In general, the most sensitive species is NO, followed by the most reactive VOCs: *o*-xylene, propene, ethene, and *n*-butane. It is interesting to notice that even in the case of the NO_2 peak, the sensitivity to NO_2 emissions is quite low. We also remark that, except for sensitivity of O_x to NO emissions, the sensitivity patterns are qualitatively similar during July 12, 1994 and August 12, 1997. We now examine separately each case. Note that as surface emission are considered, all the following results give sensitivities of surface layer pollutants to surface layer emissions.

4.1.1. Sensitivity of $[NO_2]_{max}$ to model emissions The first important result revealed by Figures 6a and 6b is that an increase of any emitted species induces an $[NO_2]_{\max}$ increase. The sensitivity to model emissions displays a peak just 1 hour or a few hours before $[NO_2]_{\max}$, with NO sensitivity peaking later than VOC sensitivities, for the two days. At the sensitivity peak (0800), a change of 1% of NO emission at the peak results in a change of 0.21% the $[NO_2]_{\max}$ value on August 12, 1997, and of 0.1% on July 12, 1994. VOC sensitivity peaks earlier (by about 1 hour) since NO_2 formation through VOC emissions essentially results from the net radical cycle, which can be formally written as:

$$\mathrm{VOC} + \mathrm{OH} \rightarrow 2\mathrm{NO_2} - 2\mathrm{NO} + \mathrm{OH} + \mathrm{CARB}$$

where CARB represents carbonyl compounds. This transformation is slow, especially during morning hours when [OH] is weak, with a timescale of a few hours for the most reactive VOCs, hence the delay in sensitivity relative to NO emissions. Second, we remark that NO sensitivity is about twice as large on August 12, 1997 than on July 12, 1994, while VOC sensitivities are twice as low. This could be a hint of a qualitative difference in chemical regimes between the two days, as will be further discussed in section 4.1.3.

4.1.2. Sensitivity of $[O_3]_{max}$ to model emissions These results are displayed in Figures 6c and 6d. All sensitivities are positive, except for NO and NO_2 (with a very small sensitivity for the latter). The maximum of VOC sensitivities occurs during the morning, 4-6 hours before $[O_3]_{\max}$: This illustrates the fact that ozone production by VOC oxidation is a slow process. For *o*-xylene and propene an increase of 1% in the emissions induces an increase of $[O_3]_{\max}$ of 0.02% on July 12, 1994 and 0.01% on August 12, 1997 at the time of the sensitivity peak at 1200. This illustrates the fact that among VOC emissions, mainly aromatic and olefin compounds contribute to ozone build up in an urban environment.

The large negative sensitivity peak for NO occurs during the hour preceding $[O_3]_{\max}$, due to the fast titration of ozone by NO. It is interesting to notice that on July 12, 1994, a second negative peak is observed in the NO sensitivity curve at 0900, while the correponding peak on August 12, 1997 is positive and peaks near 1100. This important difference can be explained by a difference in chemical regimes between the two days as will be

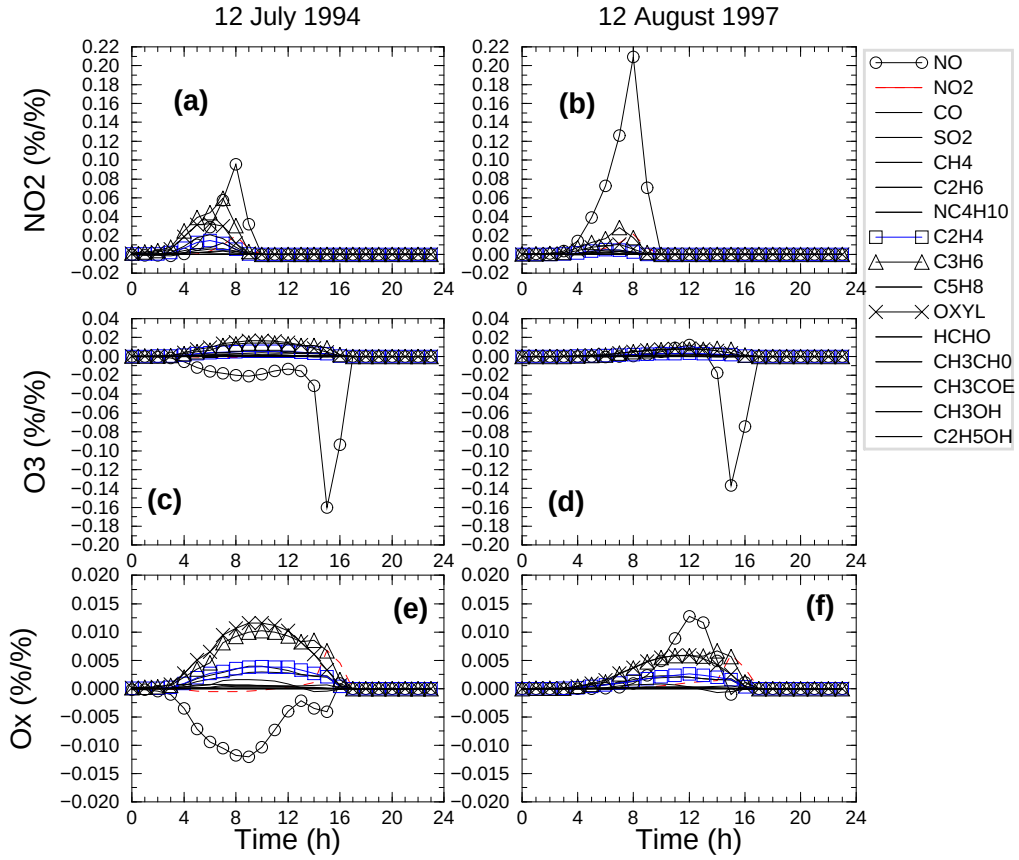


Figure 6. *Sensitivity (in %/%) of (a,b)* $[NO_2]_{max}$*, (c,d)* $[O_3]_{max}$ *and (e,f)* $[O_x]_{max}$ *to the emitted model species. Results are expressed on the left side for July 12, 1994, and on the right side for August 12, 1997.*

discussed later.

4.1.3. Sensitivity of $[O_x]_{max}$ to model emissions The advantage of the O_x formulation is the release of photochemical equilibrium effect in the photooxidant budget. This is clearly seen in Figures 6e and 6f. The sensitivities to NO_x behave similarly to those for $[O_3]_{max}$, but the large negative afternoon peak is removed. The sensitivity to NO_x is always negative during July 12, 1994, but positive during almost all of August 12, 1997. We conclude that there is a clear difference in the chemical regime between July 12, 1994 and August 12, 1997. Also, sensitivity to VOC emissions is twice as large on July 12, 1994 as on August 12, 1997. Another interesting feature revealed by O_x analysis is that the afternoon O_x peak is essentially sensitive to morning emissions in both cases. As said before, this illustrates the timescale of photochemical oxidant build up at least of the order of several hours. The increase of sensitivity with decreasing time of the day is limited by two factors: (1) emissions become lower during early morning hours and during the night, and (2) ozone produced from these emissions will be increasingly

advected out of the model domain and cannot contribute significantly to the peak values.

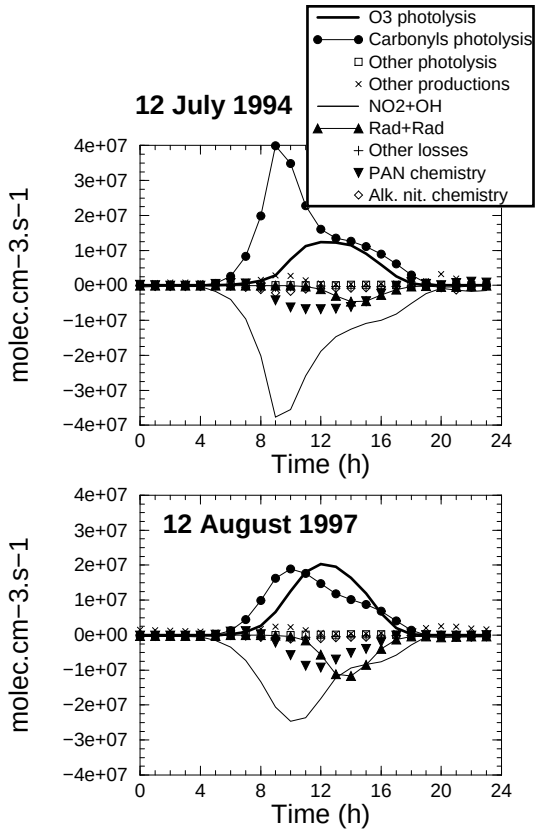


Figure 7. *Radical budget for each day (in molecules cm^{-3} s^{-1} for both plots) weighted and averaged over the two model layers (surface and mixed layer of the Paris box). The "Rad+Rad" term gathers all radical recombination reactions and "Alk. nit." stands for "alkyl nitrates".*

4.1.4. Chemical regime difference In this section we give an explanation of the different sensitivities towards emission changes presented up to now. Several studies [e.g., *Sillman et al.* 1990; 1999] indicate that photooxidant production can be more sensitive either to NO_x emissions (NO_x-limited regimes) or to VOC emissions (VOC-limited regimes). A major difference between these regimes is the relative strength of the two radical sink paths:

$$NO_2 + OH + M \rightarrow HNO_3 + M \qquad (3)$$

or

$$\begin{cases} RO_2 + HO_2 \rightarrow \text{peroxyde} & \text{(a)} \\ RO_2 + RO_2 \rightarrow \text{peroxyde} & \text{(b)} \\ HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2 & \text{(c)} \end{cases} \qquad (4)$$

where the reaction (3) is dominant in a VOC-limited regime, and the system (4a)-(4c) is dominant in a NO_x-limited regime. As Figure 7 shows, the major radical loss path on July 12, 1994 is reaction (3); thus the regime is VOC-limited and consequently the sensitivity of photooxidant production is positive with respect to VOC emissions and negative with respect to NO_x emissions. In contrast, on August 12, 1997, both RO_2 and HO_2 recombination reactions play a significant role, especially during the afternoon. Consequently, the chemical regime is NO_x-limited, the sensitivity to NO_x emissions is positive. In fact, the sensitivity to VOC emissions is also positive, but to a lesser extent than on July 12, 1994.

The difference in chemical regimes between both days becomes even more evident in Figure 8 where the O_x concentrations (weighted and averaged over the two model layers) at 1600 are plotted as a function of the NO_x and the VOC emissions. For each situation under study, we have performed a series of simulations, by keeping all the meteorological and boundary parameters unchanged and varying only the NO_x and the VOC emissions which are weighted by a pair of coefficients (E_{NO_x},E_{VOC}) ranging between 0 and 2.

In this Figure, one clearly identifies the two chemical regimes described previously. In both situations, there is a transition curve defined by

$$\frac{\partial[O_x]}{\partial E_{NO_x}}(E_{NO_x}, E_{VOC}) = 0$$

or

$$E_{VOC} = \Psi(E_{NO_x}).$$

This curve is approximately a straight line and delimits two regions of distinct sensivitivy. For

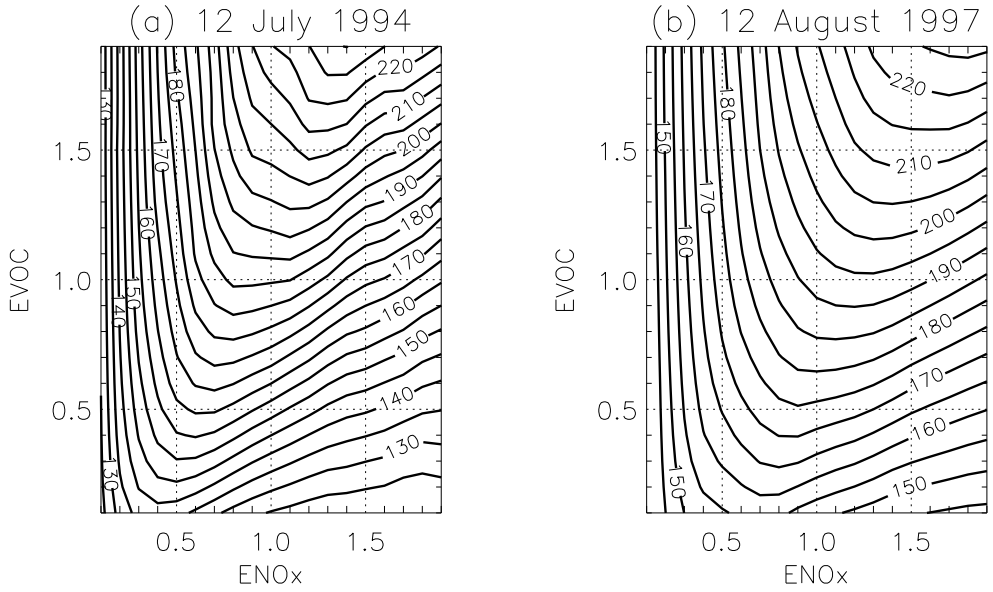


Figure 8. *O_x concentration (in μ g m^{-3}) at 1600, weighted and averaged over the two model layers, as a function of the NO_x and the VOC emissions weight (respectively $E_{\mathrm{NO_x}}$ and E_{VOC}). Results are expressed for July 12, 1994 (left) and August 12, 1997 (right).*

$E_{\mathrm{VOC}} \leq \Psi(E_{\mathrm{NO_x}})$, the system is thus VOC/NO_x sensitive, whereas for $E_{\mathrm{VOC}} \geq \Psi(E_{\mathrm{NO_x}})$, the system is NO_x sensitive.

It clearly appears from Figure 8 that on July 12, 1994, the Parisian boundary layer lies in the VOC/NO_x sensitive region (the point (1,1) is located on the right side of the transition line) whereas on August 12, 1997, it lies in the NO_x-sensitive region. However, in both cases, it is not very far from the transition line, so that on the August 12, 1997, the chemistry is not only NO_x sensitive but also to a lesser extent VOC sensitive. Moreover, in both cases, a change in the NO_x and VOC emissions strength could result in a change in the state of the system. Thus an error in the emissions database could have caused a misidentification of the chemical regime for one or both days. Another difference in the isopleths for both days is that isolines are closer and thus gradients larger, both with respect to NO_x as to VOC emissions, on July 12, 1994 than August 12, 1997. This also corresponds to the larger local photochemical ozone production on the former day, as noted before.

Date and Time		12J94		12A97	
		9h	16h	9h	16h
Parameters	(unit)				
$[NO_2]$	(μ.g.m^{-3})	200.	40.	118.	32.
$[O_3]$	(μ.g.m^{-3})	30.	162.	44.	173.
$[O_x]$	(μ.g.m^{-3})	220.	188.	158.	190.
Temperature	(^{o}C)	20.	28.	23.	29.
Wind speed	(m.s^{-1})	1.8	1.9	2.	1.1
$\overline{h}$	(m)	50.	1900.	50.	1330.
q	(g/kg)	13.2	13.3	21.2	20.7

Table 1. *Values of the pollutants peaks chosen for the sensitivity study. One also reports the values of the meteorological parameters at the same time, issued from the ECMWF analysis, and estimated in the surface layer.*

The origin of distinct sensitivity regimes for the two days studied has to be searched for in the meteorological parameters and emissions strengths. First, as shown in Figure 2, the VOC and NO_x anthropic emissions are larger on July 12, 1994

than on August 12, 1997. Indeed, as can be seen in Figure 8, an equal increase in both VOC and NO_x makes a chemical regime more VOC limited. Second, the relative and absolute contribution of ozone photolysis to the radical budget is larger on August 12, 1997 (Figure 7), linked to a larger content of water vapor over the Paris region, favoring the formation of OH radicals from O(1D) (Table 1). This increase in radical production shifts the chemical system more towards a NO_x limited regime [e.g., *Kleinman*, 1994]. Third, it has been shown [*Honoré et al.*, 1998] in idealized cases that the wind speed is a key parameter controlling the sensitivity state of an urban atmosphere: As it decreases, the system shifts from the VOC-sensitive region towards a NO_x-sensitive one. An explanation for this shift is that the lifetime of NO_x relative to OH is lower than that of the average VOCs. Hence, the longer the residence time of the air mass in an urban agglomeration is, the more VOC will accumulate with respect to NO_x and the chemical regime be shifted from VOC limited to NO_x limited. Actually, for the days studied here, the afternoon wind speed is almost twice as low on the August 12, 1997 than on the July 12, 1994. All three reasons point towards the same direction of a more NO_x limited regime on August 12, 1997. However, it is beyond the scope of this paper to quantify each of these causes.

4.2. Sensitivity of Photooxidant Peaks to Emissions by Activity Categories

Reducing emissions pollutant by pollutant is evidently not possible from the practical point of view. Therefore we examine here the sensitivity of photooxidants with respect to emissions in activity categories. In the present study, emissions are grouped into six categories: TRAF for traffic, RESI for domestic and small business activities, SOLV for solvents, INDU for industry (other than solvents), ENER for power production and AGRI for agriculture. Traffic emissions are the dominant source of both NO_x and VOC emissions, the solvent/industry sector is unique as it exclusively consists of VOC emissions. As in the previous section, we plot in Figure 9 the hourly-distributed sensitivity of photooxidant peaks to surface layer emissions per categories on July 12, 1994 and August 12, 1997.

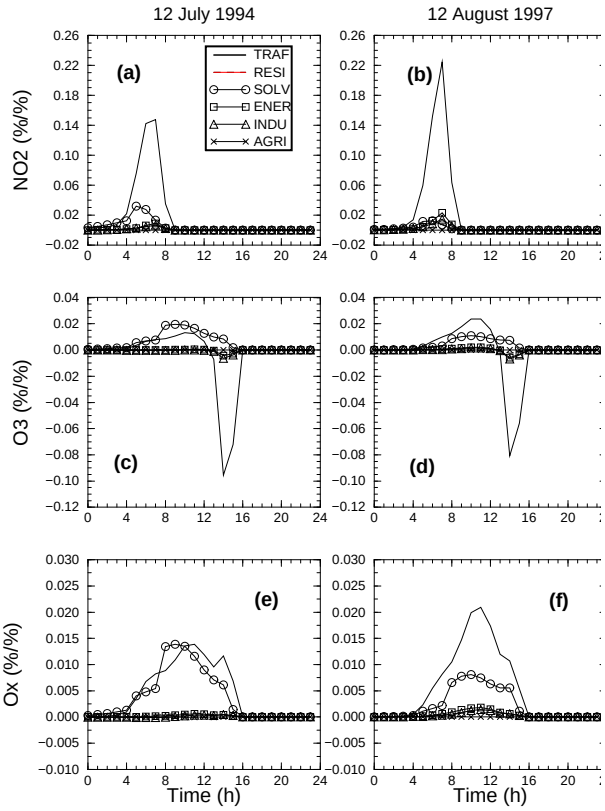


Figure 9. *Sensitivity (in %/%) of (a,b)* $[NO_2]_{max}$*, (c,d)* $[O_3]_{max}$ *and (e,f)* $[O_x]_{max}$ *to the emissions by activity sectors. Results are expressed on the left side for July 12, 1994, and on the right side for August 12, 1997.*

4.2.1. Sensitivity of $[NO_2]_{max}$ For both days studied, the sensitivity of $[NO_2]_{max}$ to emissions by activity category is positive, meaning that a reduction of emissions would always lead to a $[NO_2]_{max}$ concentration decrease. Not surprisingly, by far the most sensitive category is traffic. A reduction of 1% of the traffic emissions at sensitivity peak (near 0700) leads to a reduction of 0.15% of the NO_2 peak on July 12, 1994, and 0.2% on

August 12, 1997. The second most sensitive category is solvents. Traffic sensitivity is more pronounced on August 12, 1997, while solvent sensitivity is more pronounced on July 12, 1994. This is in line with sensitivities found with respect to individual pollutants (Figure 6) and points again to differences in the chemical regime between both days. Finally, we remark that the other emission categories (especially ENER) have only a poor contribution to a $[NO_2]_{max}$ increase.

4.2.2. Sensitivity of $[O_3]_{max}$ and $[O_x]_{max}$ As for $[NO_2]_{max}$, $[O_3]_{max}$ is essentially sensitive to traffic and solvent emissions. During morning hours, it is positively sensitive to traffic emissions, while it is negatively sensitive during afternoon hours before the ozone peak. On a timescale of several hours, traffic emissions act on photooxidant build up and on the timescale of several minutes, traffic NO emissions titrate ozone. The latter process evidently causes the negative afternoon peak which, by the way, disappears when looking at the O_x maximum. On July 12, 1994, the sensitivity for the solvent sector (with only VOC emissions) is stronger than or equal to the sensitivity of the traffic sector emissions, respectively for the O_3 maximum and for the O_x maximum. In contrast, on August 12, 1997, traffic emission reductions are always more effective in reducing O_3 and O_x peaks. This again illustrates that an optimal emission reduction strategy has to take into account differences in the chemical regimes for individual days.

5. Sensitivity to Reactions Rates

Sensitivities of NO_2, O_3, and O_x peaks are examined as a function of each reaction rate coefficient. While we consider the pollutant peak in the surface layer, sensitivity is cumulated in the two model layers for the urban box, so that results are representative for the whole boundary layer photochemistry. These sensitivities are calculated for all chemical reactions (%/%), again for changes of a reaction rate occuring during one hour. We first remark that the most sensitive reactions are generally the same for $[O_3]_{max}$ and $[O_x]_{max}$, but may be different for $[NO_2]_{max}$. It also becomes clear that only about 20 reactions are really sensitive. This strongly points towards the possibility of using drastically reduced chemical mechanisms for urban air quality modeling.

The family grouping shows that the highest sensitivities are obtained for (1) the inorganic chemistry, (2) photolysis reactions, (3) VOC oxidation by OH, (4) PAN chemistry, and (5) organic radical conversion. In order to select the most sensitive reactions, they are ranked as a function of the maximal value occuring during the day for NO_2, O_3 and O_X. Values are reported in Table 2.

Comparing both days studied, almost all reactions displayed, and in particular photolysis reactions, exhibit a higher sensitivity on July 12, 1994 than on August 12, 1997. The reasons for this behavior are again the difference in the chemical regime for the two days and the stronger local photochemical oxidant build-up on July 12, 1994. This day, the photooxidant production is limited by the presence of radicals; hence radical source reactions such as photolysis reactions become more sensitive.

5.1. Sensitivity to Photostationary Equilibrium

We now turn to the time-distributed sensitivity of several important reactions reported in the previous tables. We display, in Figure 10, the time distribution of sensitivity to the reaction rates coefficients of the reactions involved in the NO-NO_2-O_3 equilibrium, synthesized as

$$\begin{cases} NO + O_3 & \rightarrow & NO_2 & \text{Inorganic chemistry} \\ NO_2 & \rightarrow & NO + O_3 & \text{Photolysis} \end{cases} \quad (5)$$

Both reactions have an inverse effect, which is illustrated by the symmetric shape, but opposite sign for both sensitivity curves. During daytime, the reactions are fast, so one expects sensitivity to be highest just before peak time. Interestingly, the sensitivities of the NO_2 peak exhibit a change of sign, for both cases, 1 hour before the peak. During the hour preceding the peak, NO_2 formation

Reaction	NO_2		O_3		O_x	
	12J94	12A97	12J94	12A97	12J94	12A97
Inorganic chemistry						
O_3+NO → NO_2	0.0372	0.1747	-0.3648	-0.2901	-0.2299	-0.1946
NO+HO2 → OH+NO2	0.0031	0.0033	0.1045	0.1124	0.0706	0.0786
NO_2+OH → HNO_3	-0.3169	-0.1521	-0.2688	-0.1670	-0.2088	-0.1385
NO + OH → HONO	-0.1233	-0.0251	-0.0104	-0.0031	-0.0071	-0.0022
COV attacks by OH						
C_3H_6+OH+M → $CH_3CH(O_2)CH_2OH$	0.1698	0.0671	0.0388	0.0214	0.0285	0.0169
o-xylene+OH → *o*-xylene(OH)O_2	0.1204	0.0399	0.0743	0.0294	0.0520	0.0219
Carbonyls compounds attacks by OH						
HCHO + OH → CO + HO_2	-0.0015	0.0021	-0.0194	-0.0003	-0.0089	0.0031
CH_3CHO+OH → CH_3CO_3	0.0178	0.0019	0.0093	0.0034	0.0071	0.0025
MGLYOX + OH → CH_3CO_3 + CO	-0.0015	-0.0009	-0.0241	-0.0092	-0.0147	-0.0055
Organic radicals conversion						
CH_3CO_3+NO → CH_3O_2+NO_2+CO_2	0.0529	0.0378	0.1522	0.1138	0.1161	0.0920
Organic nitrats and PAN						
CH_3CO_3+NO_2+M → PAN	-0.0528	-0.0378	-0.1498	-0.1121	-0.1148	-0.0912
PAN + M → CH_3CO_3+NO_2	0.0522	0.0383	0.1261	0.0985	0.0971	0.0802
Photolytic reactions						
O_3→2.OH	0.0225	0.0199	0.1303	0.0384	0.0770	0.0150
NO_2 → NO+O_3	-0.0665	-0.1758	0.3787	0.3294	0.2477	0.2271
HCHO → CO+2*HO_2	0.2530	0.0739	0.1351	0.0447	0.0881	0.0296
HCHO → CO+H_2	-0.0299	-0.0078	-0.0342	-0.0134	-0.0235	-0.0098
MGLYOX → CH_3CO_3+HO_2+CO	0.0657	0.0169	0.0582	0.0190	0.0376	0.0122
HONO → NO + OH	0.0905	0.0181	0.0079	0.0020	0.0053	0.0015

Table 2. *Relative sensitivity (%/%) of NO_2 (9h), O_3 (16h), O_x (16h) peaks values calculated in the urban surface layer to reaction rates coefficients integrated in all boxes and during all the day.*

via titration of NO emissions by ozone has a positive effect on the NO_2 peak, while the opposite occurs a few hours before. This delayed negative effect reflects the additional radical sink (with subsequent decrease in O_x production) if an increased fraction of NO_x is present as NO_2.

By contrast, NO_2 formation by combination of NO and ozone always has a negative effect on the afternoon ozone and O_x peaks, with a maximum sensitivity near the peak time. The explanation is straightforward for the sensitivity of the ozone peak, since this reaction acts as titration. For the sensitivity of the O_x peak, sensitivities have the same sign but lower amplitudes. Again, this is caused by the effect of a redistribution of NO_x species on the radical budget.

5.2. Sensitivity to VOC Oxidation by OH

In order to illustrate the sensitivity to this group of reactions, we display the time-distributed results for two of them in Figure 11:

$$\begin{cases} C_3H_6 + OH + M \rightarrow CH_3CH(O_2)CH_2OH & \text{(a} \\ CH_3CHO + OH \rightarrow CH_3CO_3 & \text{(b} \end{cases} \quad (6)$$

First, we remark that sensitivities are positive for reaction (6a) and negative for (6b), before the peak times. The positive sensitivity of the three peaks $[NO_2]_{max}$, $[O_x]_{max}$, and $[O_3]_{max}$ to (6a) is directly connected to the radical cycles linked to hydrocarbon oxidation: If the reaction rate coefficient increases, more OH can be transformed into HO_2 and RO_2 radicals which will react with NO and increase the O_x production. This extra O_x production is revealed by the increase of the NO_2 peak in the morning and by the ozone peak during the afternoon.

The sensitivity to the rate of reaction (6b) is very interesting to study as it becomes negative only after about 1400. This can be explained by

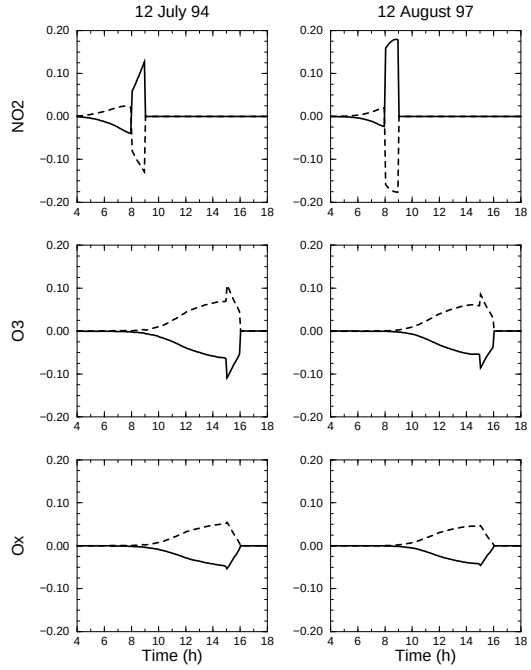


Figure 10. *Sensitivity of* $[NO_2]_{max}$, $[O_3]_{max}$, *and* $[O_x]_{max}$ *to the photochemical equilibrium: the solid lines represent the reaction "*$O_3+NO \rightarrow NO_2$*", and the dashed lines the reaction "*$NO_2 \rightarrow NO+O_3$*". Plots at the left and at the right are for July 12, 1994 and August 12, 1994, respectively. Plots show the sensitivity of* $[NO_2]_{max}$, $[O_3]_{max}$, *and* $[O_x]_{max}$ *at the top, middle and bottom, respectively*

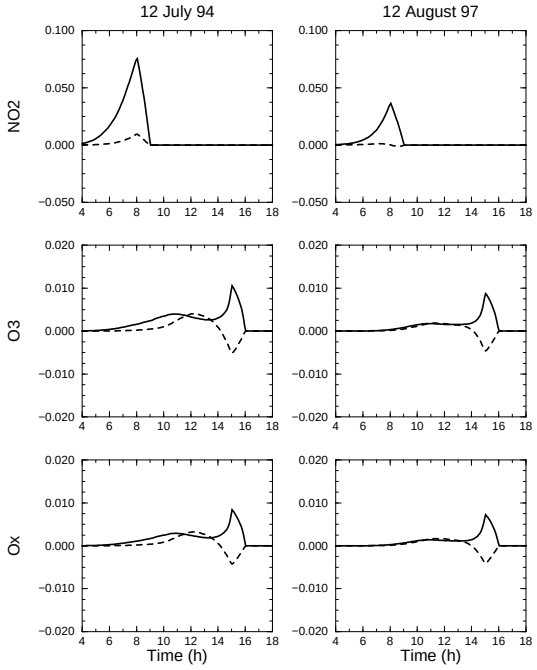


Figure 11. *Sensitivity of* $[NO_2]_{max}$, $[O_3]_{max}$ *and* $[NO_2]_{max}$ *to the "VOCs and carbonyls compounds attacks by OH radicals reactions": The solid lines represent the reaction "*$C_3H_6+OH+M \rightarrow CH_3CH(O_2)CH_2OH$*" and the dashed lines the reaction "*$CH_3CHO + OH \rightarrow CH_3CO_3$*". Plots are arranged as in Figure 10*

the competition between two processes: The acetyl peroxy radical, product of reaction (6b), can either react with NO which subsequently forms one to two molecules of O_x, or react with NO_2 to form PAN, with a loss of one radical and one molecule of O_x. The distribution between both pathways displays a strong diurnal variation as a function of the NO/NO_2 ratio, peaking at noon, which explains the diurnal variation of the sensitivity.

5.3. Sensitivity to NO-to-NO_2 Conversion

In order to investigate the effect of this group of reactions on photooxidant peaks, we display two examples in Figure 12 corresponding to the following reactions:

$$\begin{cases} NO + HO_2 \rightarrow OH + NO_2 & \text{(a)} \\ CH_3CO_3 + NO \rightarrow CH_3O_2 + NO_2 + CO_2 & \text{(b)} \end{cases} \quad (7)$$

Both reactions display a positive sensitivity almost all day long, as NO-to-NO_2 conversion directly corresponds to O_x production. The second reaction is more sensitive, especially for the NO_x peak, and also for the O_3 and O_x peak 1 hour before. This is again explained by the fact that this reaction is competing with PAN formation, while reaction (7a) is anyway the dominant pathway.

Looking at the differences between both days,

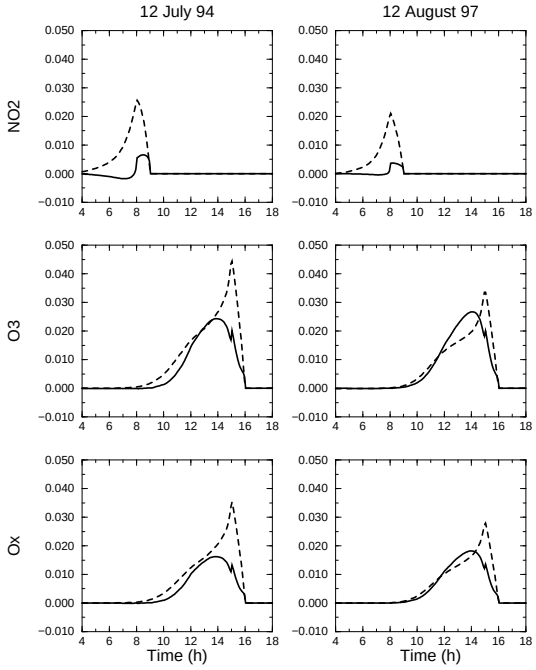


Figure 12. *Sensitivity of* $[NO_2]_{max}$, $[O_3]_{max}$ *and* $[O_x]_{max}$ *to the conversion of NO into* NO_2*: The solid lines represent the reaction "*$NO+HO_2 \rightarrow OH+NO_2$*" and the dashed lines the reaction "*$CH_3CO_3+NO \rightarrow CH_3O_2+NO_2+CO_2$*". Plots are arranged as in Figure 10*

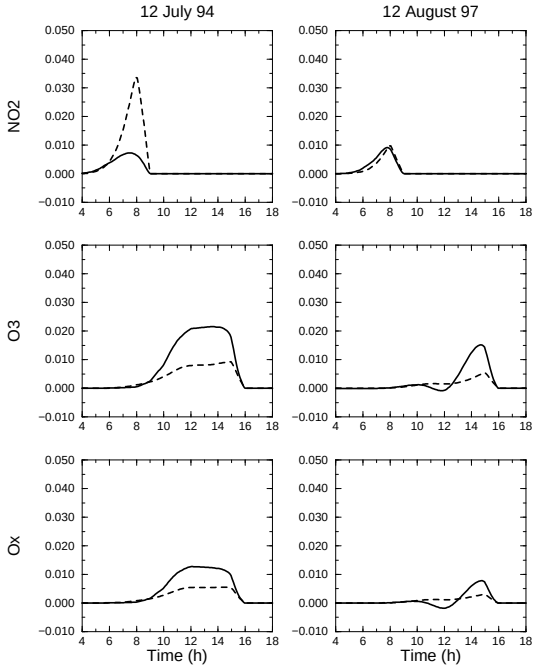


Figure 13. *Sensitivity of* $[NO_2]_{max}$, $[O_3]_{max}$ *and* $[O_x]_{max}$ *to the photolysis: The solid lines represent the reaction "*$O_3 \rightarrow 2\ OH$*", the dashed lines the reaction "*$MGLYOX \rightarrow CH_3CO_3+HO_2+CO$*". Plots are arranged as in Figure 10*

one notes that sensitivities with respect to the NO_2 peak are again higher during July 12, 1994 than during August 12, 1997. Again, it appears that the NO_2 peak is much more due to photochemical O_x production on July 12, 1994 while for the August 12, 1997 simple mixing with residual layer ozone and conversion into NO_2 strongly dominates the peak concentration. This also has to correspond to stronger pollutant concentrations in the early morning of July 12, 1994 which are indeed observed by the AIRPARIF network: The NO peak occurs between 0700 and 0800 for both days, with maximum values of 186 and 47 μ g m^{-3} for July 12, 1994 and August 12, 1997, respectively.

5.4. Sensitivity to Photolysis Reactions

Sensitivities of photooxidant peaks to some photolysis reactions are displayed in Figure 13, and Figure 14. We first examine the sensitivity to ozone, methyl-glyoxal (MGLYOX) and formaldhyde photolysis:

$$\begin{cases} O_3 \rightarrow 2\ OH & \text{(a)} \\ MGLYOX \rightarrow CH_3CO_3 + HO_2 + CO & \text{(b)} \end{cases} \quad (8)$$

$$\begin{cases} HCHO \rightarrow CO + 2.HO_2 & \text{(a)} \\ HCHO \rightarrow CO + H_2 & \text{(b)} \end{cases} \quad (9)$$

For all photolysis reactions creating radicals (i.e. reactions (8a), (8b) and (9a)) an increase of the

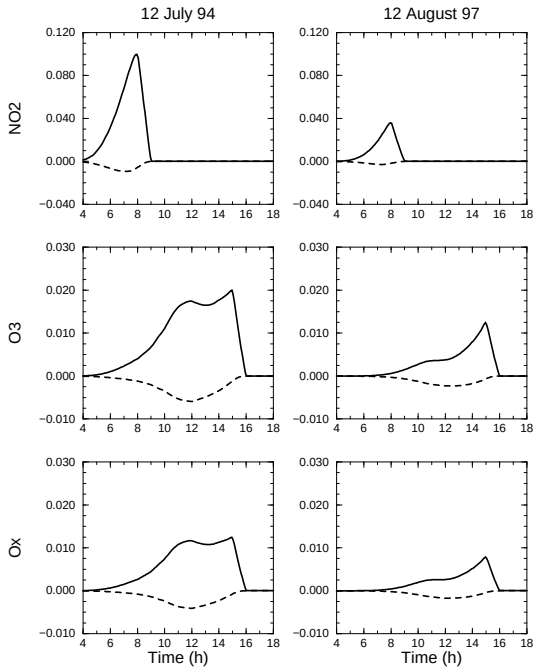


Figure 14. *Sensitivity of* $[NO_2]_{max}$, $[O_3]_{max}$ *and* $[O_x]_{max}$ *to the HCHO reactions: The solid lines represent the reaction "HCHO → CO+2*HO$_2$", the dashed lines the reaction "HCHO → CO+H$_2$". Plots are arranged as in Figure 10*

reaction rates coefficients results in an increase of O_x values on July 12, 1994. However, the time distribution of sensitivities is different, as well as the relative behavior for the two days studied. For the sensitivity of the NO_2 peak, we remark that ozone photolysis is not important, whereas methyl-glyoxal and formaldehyde photolysis is sensitive. This is in agreement with the contribution of the photolysis of different species to the radical budget displayed in Figure 7. Indeed, ozone photolysis, creating O(1D) radicals, occurs in the UV and becomes important only around noon. As already seen for other reactions, carbonyl photolysis is also more sensitive for the NO_2 peak on July 12, 1994 than on August 12, 1997, due to the greater photochemical activity on the morning of July 12, 1994.

Concerning the afternoon O_3 and O_x peaks, photolysis of HCHO → CO + 2HO_2 is again much more sensitive on July 12, 1994 than on August 12, 1997, because of the VOC-or-radical-limited chemical regime on July 12, 1994. Surprisingly, during morning hours, ozone photolysis even has a slightly negative sensitivity on August 12, 1997 for the O_3 and O_x peaks. Probably, the ozone molecule initially lost is not recovered by extra O_x production through the created OH radicals.

Finally, the sensitivity of the non-radical-forming pathway of formaldehyde photolysis is always slightly negative, as it competes with the radical-forming photolysis pathway (Figure 14).

5.5. Sensitivity and Uncertainties

In order to obtain the local uncertainty of modeled photooxidant production with respect to reaction rate coefficients, the above determined sensitivities have to be combined with the individual uncertainties of reaction or photolysis rates. Indeed, if the relative accuracy of a chemical reaction rate coefficient is x% and the relative sensitivity of O_x peak is y%/%, one would expect each independant reaction induces an overall error of xy% on the peak value. This reasoning is correct only if the sensitivities are linear, which means that the perturbation caused by an infinitesimal change in a rate constant can be extrapolated to the actual uncertainties. For each reaction studied in this paper, several authors have previously given an uncertainty value. Considering each reaction, one by one, it is possible to estimate an order of magnitude of the error. These uncertainties are taken here mainly from compilations of kinetic data [*Atkinson et al.*, 1997; *De More et al.*, 1997]. For the NO_2 + OH reaction, the uncertainty was derived from the work of *Donahue et al.* [1997]. For methyl-glyoxal, an uncertainty of a factor of 2 was assumed from the discrepancy in the quantum yields deduced in two recent kinetic studies [*Staffelbach et al.*, 1995; *Raaber and Moortgat*, 1996]. As previously discussed by *Gao et al.* [1995] and for the ozone sensitivities to chemical reactions, only some reactions are very uncertain, as NO_2+OH, *o*-xylene+OH, NO+O_3, HCHO+hν,

Reaction	Uncertainty	NO_2		O_3		O_x		
	Δln(298K)	12J94	12A97	12J94	12A97	12J94	12A97	Ref.
Inorganic chemistry								
O_3+NO → NO_2	($\pm$0.1)	0.74	2.06	5.91	5.02	4.32	3.70	At97
NO+HO2 → OH+NO2	($\pm$0.1)	0.06	0.04	1.69	1.94	1.33	1.49	At97
NO_2+OH → HNO_3	($\pm$0.3)	19.02	5.38	13.06	8.67	11.78	7.89	Do97
NO + OH → HONO	($\pm$0.1)	2.47	0.30	0.17	0.05	0.13	0.04	At97
VOC attacks by OH								
C_3H_6+OH+M → $CH_3CH(O_2)CH_2OH$	($\pm$0.1)	3.40	0.79	0.63	0.37	0.54	0.32	At97
o-xylene+OH → *o*-xylene(OH)O_2	($\pm$0.1)	2.41	0.47	1.20	0.51	0.98	0.42	At97
Carbonyls compounds attacks by OH								
HCHO + OH → CO + HO_2	($\pm$0.1)	0.03	0.02	0.31	0.01	0.17	0.06	At97
CH_3CHO+OH → CH_3CO_3	($\pm$0.1)	0.36	0.02	0.15	0.06	0.13	0.05	At97
MGLYOX + OH → CH_3CO_3 + CO	($\pm$0.2)	0.06	0.02	0.78	0.32	0.55	0.21	At97
Organic radicals conversion								
CH_3CO_3+NO → CH_3O_2+NO_2+CO_2	($\pm$0.2)	2.12	0.89	4.93	3.94	4.37	3.50	At97
Organic nitrats and PANs								
CH_3CO_3+NO_2+M → PAN	($\pm$0.2)	2.11	0.89	4.85	3.88	4.32	3.47	At97
PAN + M → CH_3CO_3+NO_2	($\pm$0.4)	4.18	1.81	8.17	6.82	7.30	6.10	At97
Photolysis reactions								
O_3→2.OH	($\pm$0.3)	1.35	0.70	6.33	1.99	4.34	0.85	DM97
NO_2 → NO+O_3	($\pm$0.2)	2.66	4.15	12.27	11.40	9.31	8.63	DM97
HCHO → CO+2*HO_2	($\pm$0.4)	20.25	3.49	8.75	3.09	6.63	2.25	DM97
HCHO → CO+H_2	($\pm$0.4)	2.39	0.37	2.22	0.93	1.77	0.74	DM97
MGLYOX → CH_3CO_3+HO_2+CO	($\pm$1.0)	13.16	2.00	9.43	3.29	7.07	2.32	St95;Ro95
HONO → NO + OH	($\pm$0.1)	1.81	0.21	0.13	0.03	0.10	0.03	At97

Table 3. *Cumulative uncertainties in* $\pm\mu.g.m^{-3}$ *of* $[NO_2]_{max}$, $[O_3]_{max}$ *and* $[O_x]_{max}$ *in function of the reaction rates coefficients uncertainties. The uncertainties values used are issued from Atkinson et al., 1997 (At97); Donahue, 1997 (Do97); De More et al., 1997 (DM97); Staffelback et al., 1995 (St95) and Raaber et al., 1995 (Ro95).*

and NO_2+hν. Reaction rate coefficient uncertainties are shown in Table 3 and are understood as one sigma logarithmic uncertainties for NO_2, O_3 and O_x.

From Table 3 it appears that the morning NO_2 peak uncertainty mainly depends on reaction NO_2+OH and the photolysis of methyl-glyoxal and formaldehyde. The maximum uncertainty of about 15% is indeed caused by methyl-glyoxal photolysis on July 12, 1994. In addition to these reactions, the O_x peak also depends on NO_2 photolysis and PAN chemistry. Reaction rate coefficient uncertainties for VOC+OH reactions induce only very small uncertainties on the photooxidant peaks. Nevertheless, it appears from this study that many reactions contribute to an uncertainty of only a few percent which should not be important compared to other sources of uncertainty such as emissions and transport. However, a few reactions display uncertainties around 10% which become a very significant source of uncertainty for the photooxidant peaks. For these reactions, progress in kinetic data is strongly needed.

6. Summary and Conclusions

This study is a step towards understanding the causes of photooxidant pollution over a large city such as Paris. The aim was twofold. On one hand, we demonstrated that adjoint modeling is a powerful tool for studying the sensitivity of pollutant concentrations to various model parameters and inputs. We focused on the sensitivity to emissions because this is a key question for environmental strategies, and to reaction rate coefficients because their accuracy strongly influences model errors.

On the other hand, the sensitivity study shows that the photooxidant peaks depend substantially

on meteorological conditions and emissions, which makes the problem of abatement strategies more complex; we examined two episodes of different character: from observations, photooxidant production by local emissions appears to be stronger on 12 July 1994 than on 12 August 1997. On the contrary, ozone advected into the area was larger during the second day. The CHIMERE model simulates photooxidant production during both episodes rather well, although it somewhat underestimates the difference in local photooxidant production during both days.

An interesting result is that on July 12, 1994, the photooxidant peaks are negatively sensitive to NO_x emissions while it is positively sensitive to NO_x emissions on August 12, 1997. This result indicates that the chemical regime, in a large city as Paris, may change according to meteorological conditions and/or emissions themselves. An interesting feature is that the NO_x-sensitive regime occurs even with relatively high NO_x concentrations (of the order of 0.1-0.2 ppb), corresponding to the upper limit as suggested, for example, by *Sillman* [1995]. The nature of these chemical regimes was further confirmed by means of isopleths and radical budgets. The latter shows that chemical reactions producing radicals differ substantially from the VOC-limited case to the NO_x-limited case. In the former episode, radicals are mostly produced by photolysis of carbonyl compounds while in the latter the ozone photolysis is the main source. We expect that due to the different chemical regimes, identical abatement strategies would not result in the same effects in the two cases. However, we have to point out that in this respect our study is limited by the local character of gradients calculated with the adjoint method. Indeed, the strongly nonlinear dependency of photooxidants on VOC and NO_x emissions precludes us from extrapolating infinitesimal emission changes to reductions of several tenths of a percent that one would need to obtain measurable effects.

From the sensitivity to reaction rates coefficients we draw a few important conclusions. First, only a few reactions turn out to be really sensitive, which strongly argues in favor of the possibility to use highly simplified chemical mechanisms for urban photochemistry modeling. Second, by a systematic investigation of the time distribution of sensitivity to reaction rates coefficients, we have detailed the respective role of each reaction in the formation of the photooxidant episodes. Indeed, for several reactions, a complex behavior was observed, with sign changes of the sensitivity during the day. Finally, by multiplying sensitivities by the estimated uncertainties for each reaction rate coefficient, we could estimate the potential model errors due to inaccuracy in chemical constants. These errors can be about or, for one case, larger than 10% on photooxidant peaks. Photolysis reactions are the main sources of uncertainty. These uncertainties become comparable to those linked to emissions and transport, but are still too small to be isolated from the comparison of simulations with observations.

The methodology developed in this paper is quite general and can be used by any more sophisticated model, like a full 3-D Eulerian model. However, one has to be aware that in a more detailed model, adjoint calculations can require a tremendous amount of computer memory, since all intermediate calculations performed by the direct integration step have to be stored in order to perform the backward adjoint integration. There are however various ways to cure for this problem, at the price of some recalculations with the direct model.

Appendix A: Appendix : Basic Concepts of the Adjoint Model

Consider a time-evolving physical set of variables X whose governing equations are:

$$\frac{dX}{dt} = F(X, Y), \tag{A1}$$

where Y is a vector containing a set of parameters, and F is the (nonlinear) function giving the instantaneous tendency of the vector X. As an example, $X(t)$ can contain the set of concentrations of all the pollutants at all places, and Y is the set of primary pollutant emissions. The sensitivity S of a given scalar function $H(X)$ of X at a given

time t is given by the gradient

$$S = \nabla_Y(H(X(t))). \tag{A2}$$

In numerical practice, the system of equations (A1) is time discretized and takes the form

$$X_{n+1} = G(X_n, Y), \tag{A3}$$

the time being replaced by index n. Given a scalar product (indicated by angle brackets) in the parameter space, the gradient S of $H(X_n)$ with respect to Y is such that any infinitesimal perturbation δY of Y creates a perturbation $\delta H(X_n)$ of $H(X_n)$ such that

$$\delta H(X_n) =< S, \delta Y > . \tag{A4}$$

At any time n, the perturbation of X follows the governing equation:

$$\delta X_{n+1} = \left(\frac{\partial G}{\partial X}(X_n, Y)\delta X_n\right) + \left(\frac{\partial G}{\partial Y}(X_n, Y)\delta Y\right). \tag{A5}$$

Assuming no initial perturbation δX_0, one obtains, by successive replacements of (A5), an expression for the final perturbation δX_n:

$$\delta X_n = A\delta Y, \tag{A6}$$

where A is a matrix composed of successive sums of iterations of the partial derivatives of the function G relative to X and Y. Hence

$$\delta H(X_n) = \frac{\partial H}{\partial X} A\delta Y, \tag{A7}$$

which can also be written, using the adjunction operation (denoted by an asterik), the adjunction is identical to the transposition in the case where the scalar product (angle brackets) is the canonical scalar product:

$$\delta H(X_n) = \left\langle A^* \frac{\partial H}{\partial X}^* , \delta Y \right\rangle. \tag{A8}$$

Equation (A8) shows in particular (compare with (A4)) that

$$S = A^* \left(\frac{\partial H}{\partial X}\right)^* \tag{A9}$$

Integrating backward the adjoint equations of (A3) can numerically solve equation (A9): Let

$$\delta^* X_n = \left(\frac{\partial H}{\partial X}(X_n)\right)^*$$

and

$$\delta^* X_{n-1} = \left(\frac{\partial G}{\partial X}(X_{n-1}, Y)\right)^* \delta^* X_n; \tag{A10}$$

then the final value $\delta^* X_0$ represents the sensitivity of H to the initial conditions, and the sensitivity S to the parameters is given by the final condition of the system:

$$\begin{cases} \delta^* Y_n &= 0 \\ \delta^* Y_{n-1} &= \delta^* Y_n + \left(\frac{\partial G}{\partial Y}(X_{n-1}, Y)\right)^* \delta^* X_n \\ S &= \delta^* Y_0 \end{cases} \tag{A11}$$

Thus, in practice, the adjoint model relative to the variables (A10) and the adjoint model relative to the parameters (A11) are integrated simultaneously, the only formal difference being that sensitivity to parameters is cumulated.

The integration of the adjoint model (equations (A10) and A11)) is, in general, more numerically expensive than that of the direct model, due to the linearization of the initial system, and the expansion of, for instance, quadratic terms into two terms. Nevertheless, the adjoint is far more efficient than the "twin experiment" method when the number of parameters exceeds a few units. Its major drawback is the underlying assumption that perturbations are infinitesimal. One could not make such assumptions if we wanted to test, for instance, scenarios of reduction of emissions by a factor of 2.

Appendix: acknowledgments

We acknowledge the AIRPARIF network for providing us with all the chemical surface measurements. We acknowledge J. Roux, J.P. Argaud, B. Carissimo (Electricité de France) and M. Lattuati (ARIA) for valuable discussions. We acknowledge G. Rabreau for computational assistance. This work was supported by the grant

I72/1K7720/IMA337 of the Research and Development Division (DER) of Electricité de France.

References

Atkinson R., D. L. Baulch, R. A Cox., R. F. Hampson, J. A. Kerr Jr., M. J. Rossi, and J. Troe, Evaluated kinetic, photochemical and heterogeneous data for atmospheric chemistry, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, *26*, 521-1012, 1997.

Bruckmann P. and M. Wichmann-Fiebig, The efficiency of short term actions to abate summer smog: Results from field studies and model calculations, *Eurotrac Newsletters*, *19*, 2-9, 1997.

Carmichael G.R., A. Sandu and F.A. Potras, Sensitivity analysis for atmospheric chemistry models via automatic differenciation, *Atmos. Environ.*, *31*, 475-489, 1997.

Centre Interprofessionel Technique Etude de la Pollution Atmopshérique (CITEPA), Inventaire des émissions de SO_2, NO_x, poussières, COVNM, CH_4 dans l'atmosphère en Ile-de France en 1990, *Étude* 136, Paris, France, 1993.

De More, W.B., S.P Sander, D.M Golden, R.F Hampson, M.J. Kurylo, C.J Howard, A.R. Ravishankara, C.E. Kolb and M.J. Molina, 'Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling - Evaluation 12', *JPL Publ. 94*, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, Calif., 1997.

Donahue N. M., M. K. Dubey, R. Mohrschladt, K.L. Demejian, and J.G. Anderson, High-pressure flow study of the reactions OH + $NO_x \rightarrow HONO_x$: Errors in the falloff region, *J Geophys. Res.*, *102*, 6159-6168, 1997.

Elbern, H., H. Schmidt and A. Ebel, Variational data assimilation for tropospheric chemistry modeling, *J Geophys. Res.*, *102*, 15,967-15,985, 1997.

Elbern, H. and H. Schmidt, A four-dimensional variational chemistry data assimilation scheme for Eulerian chemistry transport modeling, *J Geophys. Res. 104*, 18,583-18,598, 1999.

Filiberti M.A, F. Rabier, J.N Thépault, L. Eymard and P. Courtier, 'Four dimensional variational assimilation of SSM/I precipitable water content data', *Q.J.R Meteorol. Soc.*, *124*, 1743-1770, 1998.

Gao D., W.R Stockwell, and J.B. Milford, First order sensitivity and uncertainty analysis for a regional-scale gas-phase chemical mechanism, *J Geophys. Res.*, *100D*, 23,153-23,166, 1995.

Generation of European Emission Data for Episodes (GENEMIS) project, EUROTRAC Annual report 1993, part 5, EUROTRAC Int. Sci. Secretariat, Garmish-Partenkirchen, Germany, 1994

Guenther A.B, P.R Zimmermann, P.C Harley, R.K Monson, and R. Fall, 'Isoprene and monoterpene, model evaluation and sensitivity analysis', *J Geophys. Res.*, *98*, 12,609-12,617, 1993.

Hall, M. C. G., D. G. Cacuci, and M. E. Schlesinger, Sensitivity analysis of a radiative-convective model by the adjoint method, *J. Atmos. Sci.*, *39*, 2038-205, 19820.

Honoré C., R. Vautard and M. Beekmann, Low and high NO_x chemical regimes in an urban environment, paper presented at Air Pollution modeling and Simulation Conference, Champs sur Marne, France 1998.

Hov O., F. Stordal and A. Eliassen, Photochemical oxidant control strategies in Europe: A 19 days case study using a lagrangian model with chemistry, Rep. *NILU TR5/95*, Norw. Inst. for Air REs., Oslo, 1985.

Isaksen I.S.A, K.H. Mitbo, J. Sunde and P.J. Crutzen, A simplified method to include molecular scattering and reflexion in calculations of photon fluxes and photodissociation rates, *Geophys. Norv.*, *31*, 11-26, 1977

Jin S. and K. Demerjian, A photochemical box model for urban air quality study, *Atmos. Environ.*, *27B*, 371-387, 1993

Jonson J.E and I.S.A Isaksen, Tropospheric ozone chemistry: The impact of cloud chemistry, *J. Atmos. Chem.*, *16*, 99-122, 1991.

Kleinman, L.I., Seasonal dependence of boundary layer peroxide concentration: the low and high NOx regimes, *J Geophys. Res.*, *96*, 20,721-20,733, 1991

Kleinman, L.I., Low and high NOx tropospheric chemistry, *J Geophys. Res. 99*, 16,831-16,838, 1994.

Lanser D. and J.G Verwer, Analysis of operator splitting for advection - diffusion - reaction problems, paper presented at Air Pollution modeling and Simulation Conference, Champs sur Marne, France, 1998.

Lattuati, M., Contribution à l'ètude du bilan de l'ozone troposphérique à l'interface de l'Europe et de l'Atlantique Nord: Modélisation lagrangienne et mesures en altitudes. Ph. D. thesis, Univ. Pierre et Marie Curie, Paris, 1997.

Lewis J.H and J.C Derber, The use of adjoint equations to solve variational adjustment problem with advective constraint, *Tellus*, *37A*, 309-322, 1985.

Li Z. and I.M. Navon, Adjoint sensitivity of the Earth's radiation budget in the NCEP medium-range forecasting model, *J Geophys. Res.*, *103*, 3801-3814, 1998.

Marchuk G.I, Numerical Methods in Weather Predictions, chap. 5, 277 pp., Academic San Diego, Calif., 1974.

Middleton P., W.R. Stockwell and W.P. Carter, Aggregation and analysis of volatile organic compound emissions for regional modeling, *Atmos. Environ.*, *24*, 1107-1133, 1990

Raaber W.H. and G.K. Moortgat, Photo-oxidation of selected carbonyl compounds in air: methyl ethyl ketone, methyl vinyl ketone, methacrolein and methyl glyoxal, in *Adv. Ser. Phys. Chem. Progress and Problems in Atmospheric Chemistry*, vol. 3, edited by J.R. Barker, pp. 318-373, World Sci., Singapore, 1996.

Rabier F., P. Courtier and O. Talagrand, An application of adjoint models to sensitivity analysis, *Beitr. Phys. Atmosph.*, *65*, pp. 177-192, 1992.

Sallès J, J. Janischewski, A. Jaecker-Voirol, and B. Martin, Mobile source emissions inventory model: Application to the Paris area, *Atmos. Environ.*, *30*, 1965-1975, 1996

Seefeld S., and W.R. Stockwell, First-order sensitivity of models with time-dependent parameters: An application to PAN and ozone, *Atmos. Environ.*, *33*, 2941-2953, 1999.

Sillman, S., J.A. Logan, and S.C. Wofsy, The sensitivity of ozone to nitrogen oxides and hydrocarbons in regional ozone episodes, *J Geophys. Res., 95*, 1837-1851, 1990

Sillman, S., New developments in understanding the relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban atmospheres, *Adv. Ser. Phys. Chem.*, pp. 145-171, World Sci., Singapore, 1995

Sillman, S., The relation between ozone NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments, *Atmospheric Environment, 33*, 1821-1845, 1999.

Simpson D., Y. Andersson-Skold and M.E Jenkin, 'Updating the chemical scheme for the EMEP MSC-W model: Current status', Rep. *EMEP MSC-W Note 2/93*, Norw. Meteorol. Insti, Oslo, 1993.

Staffelbach T. A., J.J. Orlando, G.S. Tyndall, and J.G. Calvert, The UV-visible absorption spectrum and photolysis quantum yields of methylglyoxal, *J. Geophys. Res., 100*, 14,189-14,198, 1995

Stockwell W.R, A homogeneous gas phase mechanism for use in a regional acid deposition model, *Atmos. Environ., 20*, 1615-1632, 1986

Stockwell W.R, P. Middleton, J.S Chang and X. Tang, The second generation regional acid deposition model chemical mechanism for regional air quality modeling, *J Geophys. Res., 95*, 16,343-16,367, 1990

Strand A. and O. Hov, A two-dimensional global study of tropospheric ozone production, *J Geophys. Res., 99*, 22,877-22,895, 1994

Talagrand O. and P. Courtier, Variational assimilation of meteorological observations with the adjoint vorticity equation, I, Theory, *Qt. J. R. Meteorol. Soc., 113*, 1311-1328, 1987

Van Loon M., Numerical smog production I: The physical and chemical model, *CWI Rep. NM-R9411*, Amsterdam, The Netherlands, 1994

Vautard, R., M. Beekmann, I. Deleuze, and C. Honoré, La pollution photochimique en région parisienne simulée par le modèle CHIMERE et l'influence du transport régional d'ozone, internal report, Laboratoire de Météorologie Dynamique, 24 rue Lhomond 75231 Paris Cedex 05, France, 1997.

Vautard R., M. Beekmann, L. Menut, and M. Lattuati,'Adjoint Applications in Atmospheric Chemistry: Inverse Modeling, Assimilation and Sensitivity', paper presented at Air Pollution modeling and Simulation Conference, Champs sur Marne, France, 1998.

Verwer J.G. and D. Simpson, Explicit methods for stiff ODEs from atmospheric chemistry, *Appl. Numer. Math., 18*, 413-430, 1995

Volz-Thomas A., *et al.*, 'Photochemical ozone production rates at different TOR sites', *in Transport and Chemical Transformations of Pollutants in the Troposphere, 6*, Tropospheric Ozone Research, Edited by O. Hov, pp. 95-110, Springer-Verlag, Berlin, 1997.

This preprint was prepared with AGU's LaTeX macros v5.01, with the extension package 'AGU^{++}' by P. W. Daly, version 1.6 from 1999/02/24.

5.4 Modélisation inverse

Nous présentons ici le premier cas-test effectué par modélisation inverse pour l'estimation des émissions surfaciques. De manière à tester de la faisabilité de la méthode, ces résultats préliminaires ont été obtenus avec le modèle **CHIMERE-urbain**.

Deux périodes ont été choisies: les 11 et 12 Juillet 1994 (i.e 11J94 et 12J94), et les 11 et 12 Août 1997 (i.e 11A97 et 12A97), déjà étudiées en détail dans le cadre des études de sensibilité. On notera que cette étude a été effectuée avec le mécanisme chimique MELCHIOR.

5.4.1 Rappel sur les épisodes

Le domaine de simulation est représenté sur la Figure B.1: 5 boites horizontales, représentant 5 départements, y compris la ville de Paris. Les cercles indiquent la position d'une station de mesure AIRPARIF pour l'ozone.

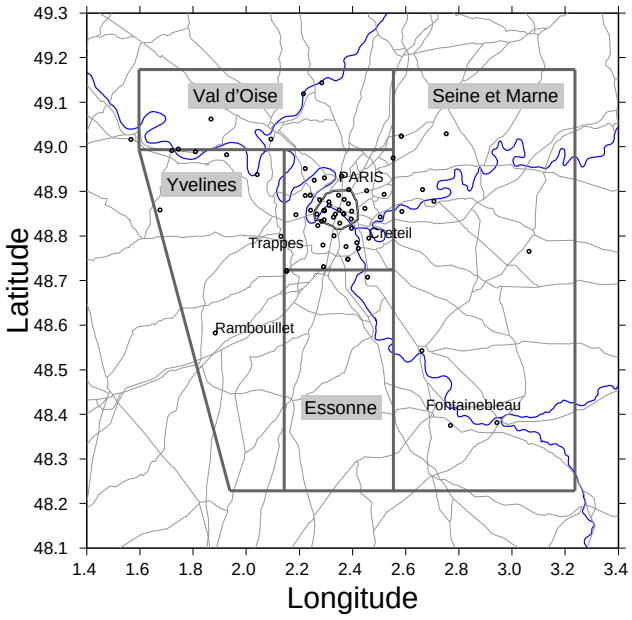


FIG. 5.25: *Carte du domaine de simulation de CHIMERE-Urbain 5 boites en région Parisienne*

La situation météorologique est décrite dans l'article [*Menut et al.*, 2000] (p.83). Les principales valeurs météorologiques et de concentrations de $[O_3]$ et $[NO_2]$ sont résumées ici dans le Tableau 5.2.

5.4.2 Comparaisons mesures / modèle

La Figure 5.26 présente une comparaison entre les mesures de surface AIRPARIF et la simulation CHIMERE correspondante. Pour les mesures, et pour 12J94, les différentes stations rurales, en amont de la ville, suggèrent une valeur d'ozone de fond de l'ordre de 60ppb. De plus, ces stations montrent des valeurs toujours inférieures aux valeurs urbaines, montrant bien le caractère local de cet épisode de pollution. Pour 12A97, la différence est moins nette entre urbain et rural. Cela nous montre que cet épisode est plutôt du type régional, c'est à dire qu'une grande part de l'ozone mesuré correspond à des masses d'air polluées en grandes parties advectées sur le domaine d'étude mais non formées localement (même si la production locale reste non négligeable). Dans ce cas, et aussi pour les conditions aux limites chimiques du modèle, l'ozone de fond est de l'ordre de 73ppb.

Date	12J94		12A97	
Heure	9h	16h	9h	16h
Paramètres				
$[NO_2]$ (μ.g.m^{-3})	200.	40.	118.	32.
$[O_3]$ (μ.g.m^{-3})	30.	162.	44.	173.
T (^{o}C)	20.	28.	23.	29.
$\|U\|$ (m.s^{-1})	1.8	1.9	2.	1.1
$\overline{h}$ (m)	50.	1900.	50.	1330.
q (g/kg)	13.2	13.3	21.2	20.7

TAB. 5.2: *Valeurs des pics de* $[O_3]$ *et* $[NO_2]$ *étudiés sur les deux journées des 12 Juillet 1994 et 12 Août 1997. Les données météorologiques correspondantes sont issues des données ECMWF et estimées en moyenne dans la couche de surface.*

La Figure 5.26 nous montre, de plus, que:

1. Que ce soit pour 12J94 ou 12A97, l'écart-type retrouvé après avoir moyenner les mesures 'Parisiennes' est important. On a donc une grande variabilité spatiale des concentrations sur le domaine que l'on considère comme spatialement homogène.

2. Cette variabilité est d'autant plus importante pour 12J94. Cela peut se relier directement aux fait que l'on simule une production 'locale'. Pour 12A97, l'aspect 'régional' du pic de pollution tend certainement à homogénéiser les concentrations de fond.

3. Les concentrations de $[NO_2]$ sont plus importantes pendant 12J94, mais aussi beaucoup plus variables: ceci est vrai même si les stations utilisées sont les stations dites de fond, et non pas de proximité.

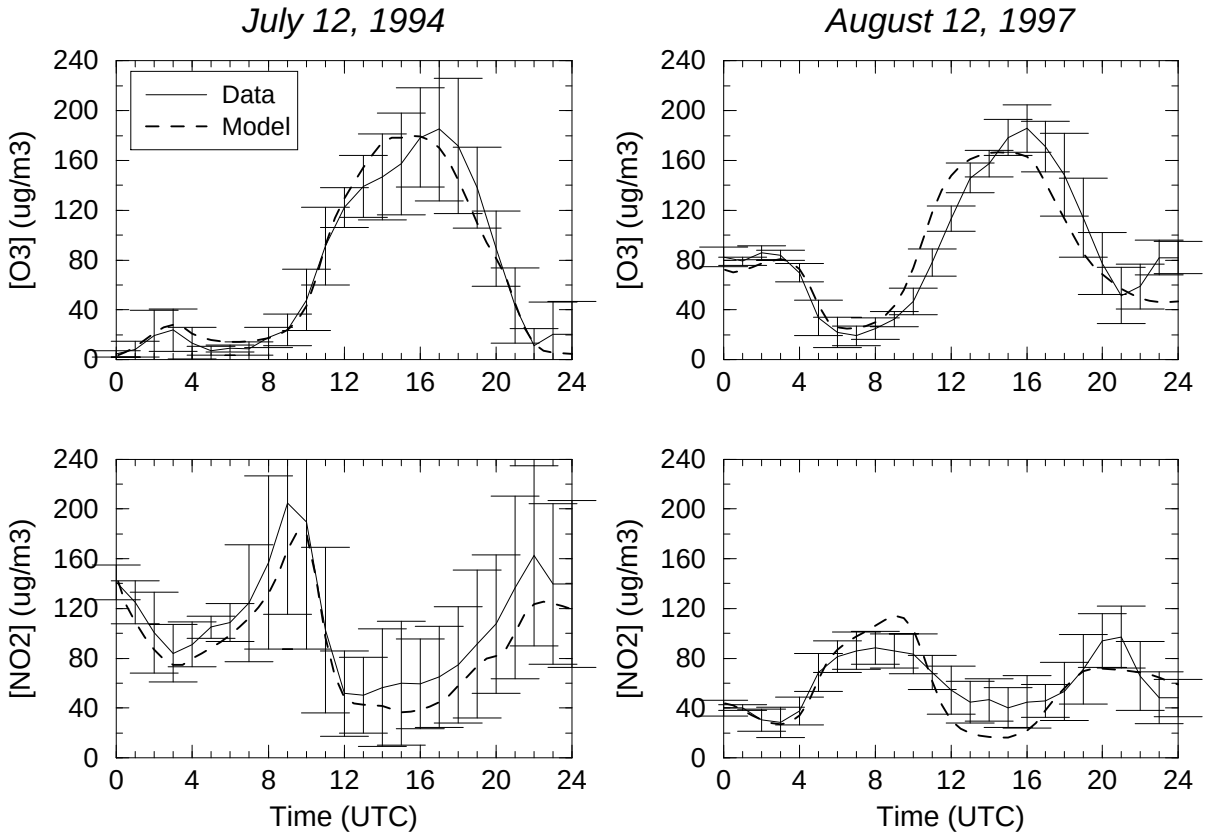


FIG. 5.26: *Comparaison entre les mesures de surface $[O_3]$ and $[NO_2]$ ($\mu g/m^3$) et les concentrations simulées le 12 Juillet 1994 (à gauche) et 12 Août 1997 (à droite), de 0 à 24h. Les mesures correspondent aux concentrations moyennes de la boite 'Paris', incluant l'écart-type. Les concentrations modèle correspondent aux valeurs obtenues dans la boite 'Paris' dans la couche de surface.*

5.4.3 Méthodologie et limitations

Le but de cet exercice est donc de réduire la différence entre des mesures et le résultat correspondant. Le résultat dépendant de nombreux paramètres du modèle, on peut "rapprocher" les résultats modèle de la mesure en laissant libre un (ou plusieurs) des paramètres modèle. On effectue donc la procédure suivante:

1. On effectue une première simulation dite "de référence", c'est à dire utilisant tous les paramètres (météorologie, émissions, conditions aux limites) représentant au mieux les valeurs moyennes nécessaires sur le domaine. Ce sont ces valeurs que l'on a précédemment utilisé pour les tests de sensibilité. Evidemment, le résultat, même s'il est proche des mesures peut être le fruit de compensations d'erreurs.

2. Les mesures de surface AIRPARIF sont sélectionnées de manière à ne conserver que les stations de fond, de représentativité plus proche pour le domaine de calcul. A chaque heure, on a donc une valeur moyenne de $[O_3]$ qui correspond à ce qui est le plus proche de la valeur modèle.

3. La différence entre la mesure et le modèle est estimée. On cherche alors à la minimiser. Pour cela, on choisit des paramètres du modèle que l'on laisse libres, dans notre cas uniquement les valeurs des émissions. Comme on le verra dans la suite, on va plus ou moins regrouper ces émissions de manière à mettre en place un terme de background implicite.

4. A chaque heure, le modèle effectue une simulation directe et une adjointe: le gradient calculé par l'adjoint va être réduit autant que possible en effectuant des simulations successives et en modifiant à chaque fois le paramètre libre. Cette

modification est représentée sous la forme d'une coefficient muiltiplicatif de l'émission variant.

5. Un critère de précision est arbitrairement choisi: lorsque la différence entre modèle est mesure est inférieure à ce critère d'arrêt, le modèle recommence la procédure pour l'heure suivante. On obtient donc finalement, une série chronologique de coefficients multiplicatifs pour chaque espèce modèle émise. La Figure 5.27 montre le nombre d'itérations nécessaires pour atteindre la convergence sur les deux journées 12J94 et 12A97.

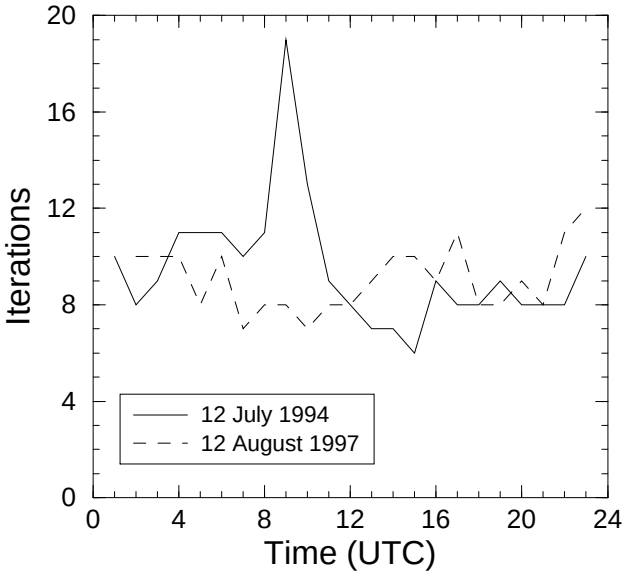


FIG. 5.27: *Nombre d'itérations faite par l'optimiseur à chaque heure et pour chaque journée étudiée. A chaque itération, le modèle effectue une simulation directe et une simulation adjointe. Cet exemple correspond à la configuration "totale".*

Nous avons choisi ici un seul paramètre (les émissions) pouvant varier. On aurait bien sûr pu en choisir un autre, ou en faire varier plusieurs. La convergence n'en aurait été certainement que plus rapide. Cependant, on s'expose alors à accroitre les éventuelles compensations d'erreurs. Par contre, ne pas faire varier la température, le vent ou un autre paramètre est une hypothèse très lourde: on considère que tous ces paramètres sont *parfaits*, sans erreurs, ce qui est faux. Ainsi toutes les erreurs de ces paramètres vont forcément se retrouver dans les nouvelles émissions. Ce point est à garder en mémoire pour l'interprétation des résultats. On peut aussi considérer que ces paramètres ne sont pas *très* faux. Même s'ils ne sont pas parfaits, leurs valeurs ne doit pas être très loin de la réalité (moyenne et modèle, bien sûr):

- Tout d'abord parce que des compensations d'erreurs trop importantes peuvent permettre de bien simuler un type de polluant, mais beaucoup plus difficilement plusieurs ($[O_3]$, $[NO_2]$, [NO] ...)
- Ensuite, parce que CHIMERE-Urbain a été validé sur de nombreux épisodes: Les résultats présentés pour Juillet 94 et Août 97 ne sont donc des cas particuliers, mais le reflet de validations ayant porté sur plusieurs années.

Une limitation de nos résultats concernera l'aspect 'cas particulier' de l'exercice. Les émissions utilisées sont issus de données annuelles, saisonnières et par régions. Le modèle a été statistiquement calés sur certains paramètres pour être non biaisés, mais cela sur de longues périodes. Il est clair quà l'échelle temporelle de l'heure, les émissions utilisées ne sont pas *la meilleure estimation*. Ainsi, même si les deux épisodes sont analysés comme différents, les inventaires d'émissions utilisés sont identiques. Pour retrouver une représentativité dans les résultats comparables aux données employées, il faudrait alors effectuer les calculs sur plusieurs mois.

5.4.4 Résultats

Pour tester cette méthodologie et mettre en avant les possibles compensations d'erreurs, trois expériences ont été réalisées. Le modèle utilise 16 espèces modèles émises. Les expériences ont été faites selon les trois regroupements suivants:

- Une **configuration "totale"**: Toutes les espèces modèles
- Une **configuration "famille"**: Les espèces sont regroupées en NO_x, CO, SO_2, CH_4 et tous les COVNM.
- Une **configuration "unique"**: Un seul poids pour les 16 espèces émises.

Configuration "totale"

Dans ce cas, on affecte un poids différents à chaque espèce émise, c'est à dire que ces espèces peuvent évoluer indépendament les unes des autres. Cela correspond à la configuration la plus complète, mais pas forcément la plus réaliste: les émissions ont beaucoup de degrés de liberté d'adaptation, et les poids retrouvés peuvent correspondre à des compensations d'erreurs.

La Figure 5.28 présente les séries chronologiques de poids affectées aux espèces modèles émises: NO, NO_2, C_3H_6 et o-xylene. Entre les deux journées, 12J94 et

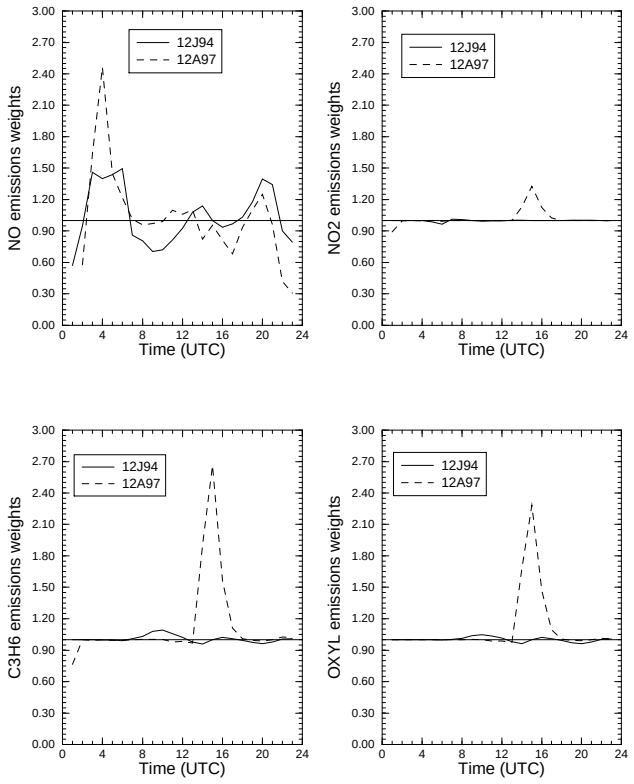


FIG. 5.28: *"Poids" affectés aux émissions de NO, NO_2, C_3H_6 et o-xylene, pour 12J94 et 12A97.*

12A97, les plus fortes modifications apparaissent pour 12A97. En particulier pour C_3H_6 et o-xylene, on note que le modèle considère que ces émissions sont très sous-estimées quelques heures avant le pic pour 12A97, mais ne propose que de très faibles variations pour 12J94.

Pour les NO_x, la plus grande variabilité est observée pour le NO. Seules les émissions de NO_2 sont sujettes à variation dans l'après-midi de 12A97. Pour NO, les fluctuations, positives et négatives, des poids affectés ont le même type de variabilité diurne sur les deux jours:

- Les émissions sont considérées comme très sous-estimées le matin, vers 4h. Ce "pic" correspond aux plus fortes variations des émissions sur la journée.
- De 8h à 12h, alors que les émissions du 12A97 ne doivent pas être modifiées, on note une sur-estimation pour 12J94. Cette tendance se retrouve à l'heure du pic $[O_3]_{\max}$.
- Enfin, de 17h à 22h, les émissions sont sous-estimées.

Ces poids sont cependant "relatifs". La Figure 5.29 compare directement les flux d'émissions tels qu'ils ont été utilisés comme référence puis affectés des poids calculés. Que ce soit pour 12J94 et 12A97, ce sont les émissions de NO qui semblent les plus sous- ou sur-estimées.

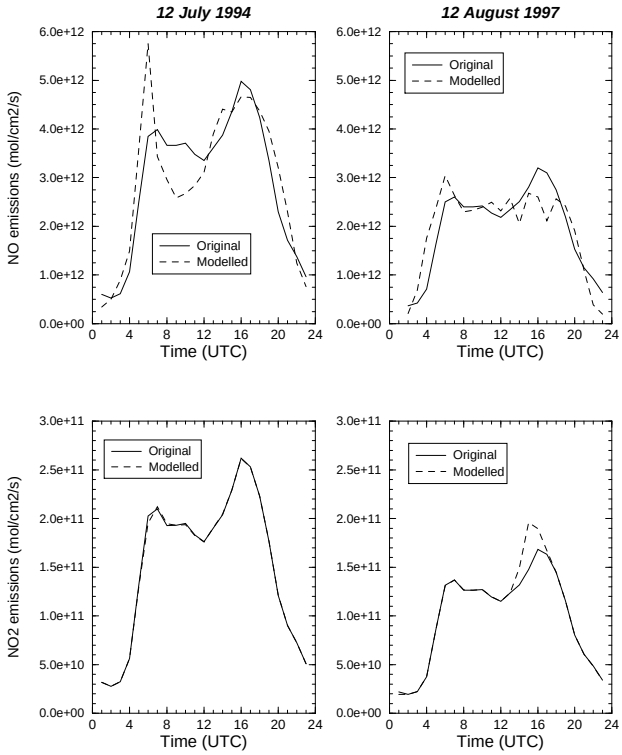


FIG. 5.29: *Comparaison entre les émissions de NO (haut) et NO_2 (bas) de référence (trait plein) et estimés par modélisation inverse (pointillés), pour 12J94 (gauche) et 12A97 (droite). Les flux d'émissions sont notés en molécules/cm^2/s.*

En ce qui concerne les hydrocarbures C_3H_6 et o-xylene, Figure 5.30, la sous-estimation diagnostiquée vers 16h reste la seule modification importante à apporter aux émissions. Cependant, les comparaisons mesures / modèles pour l'ozone, Fig. 5.26, montrent clairement que ce "besoin" en hydrocarbure n'est certainement en fait que le reflet d'un décalage temporel du pic simulé par rapport au pic mesuré. La météorologie (à la fois pour le vent et la température) étant linéairement interpolée toutes les six heures, ce résultat est sujet à caution par rapport aux données d'entrée utilisées. On se trouve certainement, dans ce cas, avec l'assimilation de l'erreur faite sur la dynamique, dans l'erreur faite sur les émissions. Seule une dynamique plus fine pourra lever cette ambiguité. Par contre, on notera, que même avec des degrés de liberté indépendants, les variations sur les hydrocarbures sont les mêmes (cela reste vrai pour les autres espèces modèles, non présentées ici).

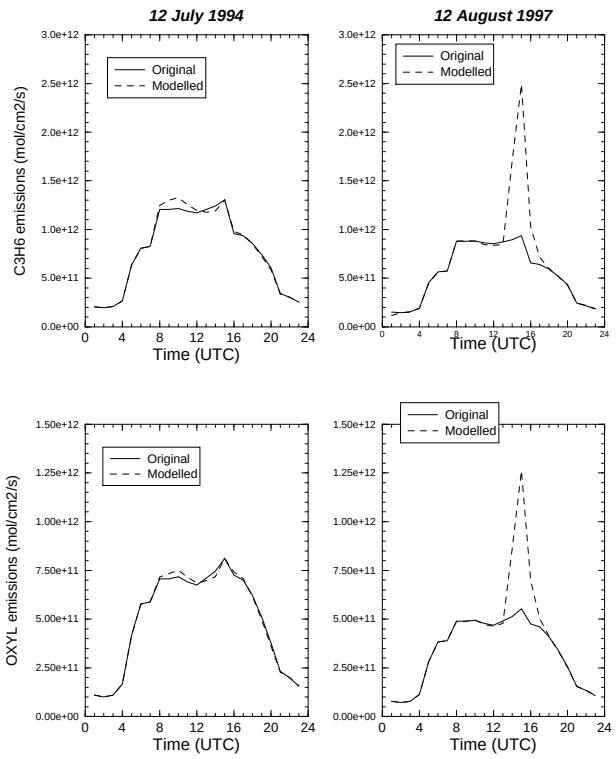


FIG. 5.30: *Comparison between "original" emissions as employed in the model, and "modelled" emissions as retrieved using inverse modelling. Values are displayed in molecules/cm$_2$/s for 12 July 1994 (left) and 12 August 1997 (right), and for C_3H_6 (top) and o-xylene (bottom).*

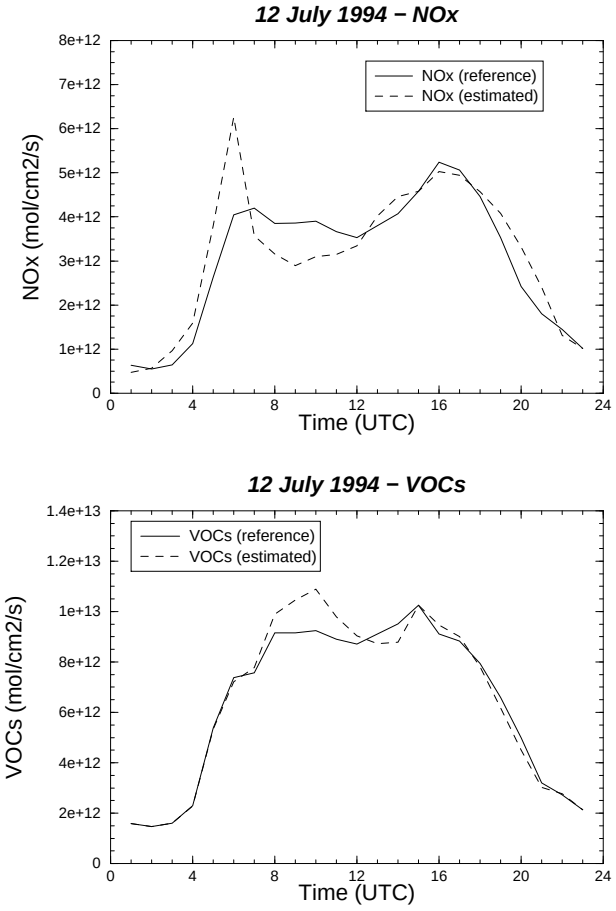


FIG. 5.31: *Comparaison entre les émissions NO_x et VOCs de référence et estimés pour le 12 Juillet 1994.*

Configuration "famille"

Pour cette configuration "famille", on ne laisse que 5 poids possibles. (1) NO_x=NO+NO_2, (2) CO, (3) SO_2, (4) CH_4 et (5) tous les COVNM. C'est a priori **la configuration la plus réaliste** par rapport à la facon dont ont été fabriquées les émissions que l'on utilise, puisque ce regroupement respecte la réagrégation telle qu'elle a été établie au départ pour passer des "émissions par secteurs d'activités" aux "émissions par espèces modèles".

La Figure 5.31 présente les résultats pour 12J94. On note que pour les NO_x, on retrouve une cohérence dans les résultats en configuration "totale": une large part de la correction à apporter aux émissions est en fait le reflet de la sous-estimation sur le NO. Le large pic de sous-estimation du matin, n'est en fait que la marque d'une sous-estimation sur des valeurs faibles. Pour les COVs, on retrouve aussi une sous-estimation du matin, aux mêmes heures que les NO_x: Ces deux sous-estimations matinales sont donc l'expression d'une sous-estimation globale sur les émissions du trafic pour cet épisode.

Configuration "unique"

C'est ici la configuration la moins réaliste: on force le modèle à faire évoluer toutes les émissions dans le même sens et il est évident que les NO_x et les COVs, de sources différentes, n'ont pas la même distribution temporelle (sans aborder la notion de distribution spatiale, puisqu'ici, on limite notre étude à une unique "boite urbaine"). Par contre, cela reste un excellent test pour savoir si le modèle arrive à converger avec cette très forte contrainte.

Contraindre toutes les espèces modèles à varier de la même facon pour retrouver les valeurs observées de [O_3] est donc rigoureusement faux. La Figure 5.33 présente les résultats en comparant les émissions de référence à celles estimées. Dans ce cas, les émissions de référence sont la somme des flux d'émissions pour

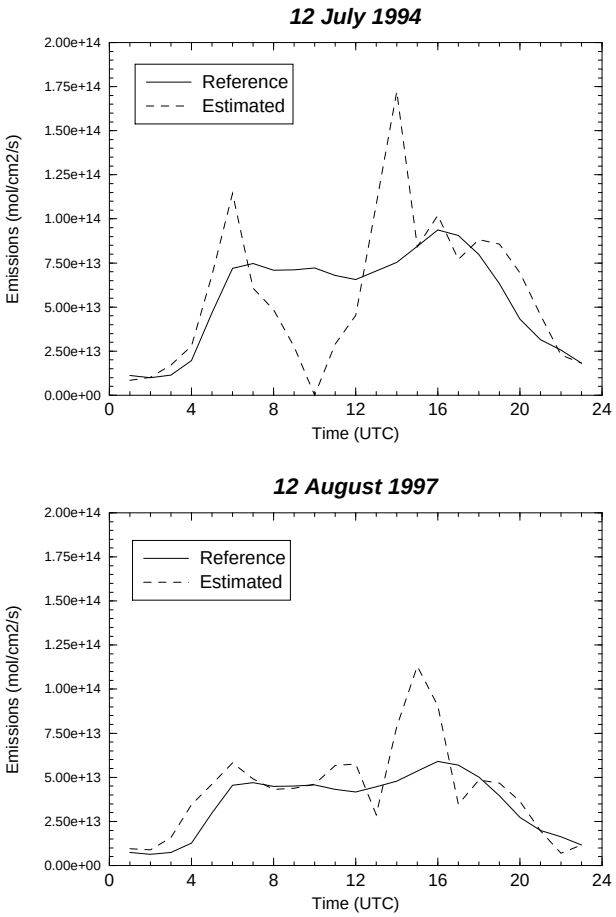


FIG. 5.32: *Comparaison entre les émissions NO_x+VOCs de référence et estimés pour le 12A94 et 12J97.*

toutes les espèces. On peut voir que l'on retrouve la "logique" des regroupements précédents, assimilant à la fois l'influence des sous-estimations matinales de NO et hydrocarbures le matin (sous-estimation du trafic), et hydrocarbures (décalage temporelle de l'heure du pic). On note que la valeur estimée pour 12J94 à 10h est nulle: L'algorithme de minimisation n'a pas réussi à converger pendant le nombre d'itérations autorisées au modèle (ici, 30 itérations, cf. Fig. 5.33). Il y'a donc bien des périodes où cette très forte contrainte de couplage total des émissions ne peut fonctionner, même si l'on ne cherche à contraindre que l'ozone. On rappellera donc ici que cette *configuration "unique" n'a qu'une valeur de test* et que les résultats sur les Figures précédentes ne doivent en aucun être analysés tels quels.

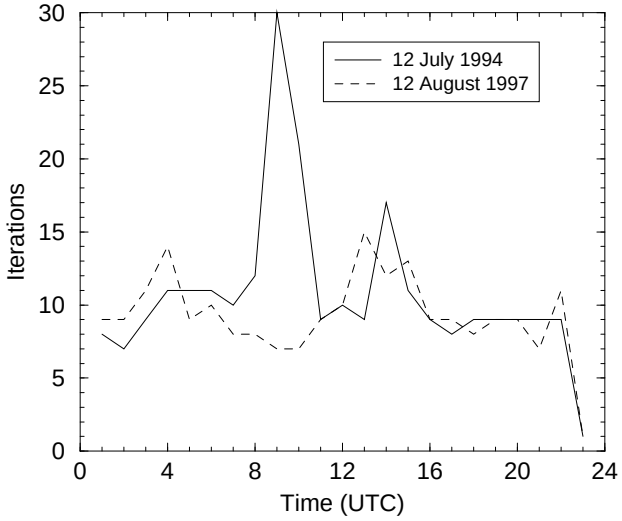


FIG. 5.33: *Nombre d'itérations effectuées pour la configuration "unique". La non convergence du minimiseur le 12 Juillet 1994 à 9h s'illustre ici par le fait que le nombre d'itérations atteint le maximum autorisé*

5.4.5 Conclusion

Une première expérience a donc été réalisée en modélisation inverse pour l'estimation des émissions en agglomération Parisienne. Les résultats montrent une **logique qualitative**, mais ne sont en aucun cas à analyser de manière quantitative. Plusieurs points importants nous poussent à rester très prudent sur ces résultats:

- Le modèle utilisé, CHIMERE 5 boites, est un modèle très simplifié. Les émissions sont moyennées sur une large surface représentant l'agglomération Parisienne. Il a donc fallu faire de même pour avoir des concentrations d'ozone à la même échelle. Qu'en est-il de la représentativité réelle des valeurs d'ozone que l'on a pu obtenir et qui ont servi de référence?
- Fonctionnant par boites verticales (couche de surface et couche mélangée), les données météorologiques sont donc elles-mêmes très moyennes. Connaissant les résultats des tests de sensibilité sur la température et le mélange vertical, et sachant que l'hypothèse de base de la modélisation inverse est que ces processus sont 'parfaits', il est évident que les résultats traduisent aussi les erreurs faites sur la météorologie.

5.4.6 Perspectives

- Cette expérience de modélisation inverse a été effectuée par regroupement d'espèces modèles. Ce

choix apporte une contrainte supplémentaires, qui finalement reproduit un terme de *background*. Par la suite, il faudra mettre en place de manière complète les matrices de variance / covariance d'erreur.

- Dans le cas d'estimation d'émissions, et connaissant les régimes chimiques sur les cas etudiés, se pose la question de la convergence réelle du modèle vers les observations. En effet, le minimiseur peut estimer avoir convergé vers une valeur d'ozone réellement observée, en restant sur une iso-ligne NO_x/VOCs sans avoir toutefois trouvé les poids corrects affectés aux emissions. Pour lever cette ambiguité, il sera nécessaire de faire des expériences 'jumelles'.

5.5 ESQUIF POI2 - Août 1998

Ce cas-test reprend les observations et analyses issues de la campagne ESQUIF et plus particulièrement de la deuxième période d'observation intensive. Ne disposant pas de données dynamiques issues d'un modèle météorologique à méso-échelle, ce cas-test a utilisé les champs du Centre Européen. La période d'étude couvre trois journées: du 7 au 9 Août 1998 (notées maintenant 7A98 au 9A98).

5.5.1 Météorologie synoptique

Pendant cette période, les masses d'air arrivant sur Paris ont transitées les jours précédénts sur la Grande Bretagne, le Benelux. Cette origine des masses d'air tend à émettre l'hypothèse que la pollution photo-oxydante mesurée à Paris ne sera pas que le reflet d'une production locale, mais aussi d'un transport à grande échelle. A ce transport, s'ajoute de très fortes températures (de 35 à 37°C), favorisant aussi cette production de pollution. On notera que pendant cet épisode, toutes les stations de surface du réseau AIRPARIF ont enregistré des concentrations d'ozone dépassant les 90 ppb. Enfin, d'un point de vue dynamique synoptique, on relève des vents de Nord-Est, le 7A98 et 8A98. Le 9A98, la situation est un peu plus complexe, puisque Paris se trouve à la rencontre de deux masses d'air différentes: une venant du Nord-Est (comme pour 7A98 et 8A98), une autre venant du Sud. Pour ce troisième jour, on observe en région Parisienne, un champs de vent beaucoup moins homogène que pour les deux journées précédentes.

5.5.2 Météorologie locale

L'évolution diurne de l'épaisseur de la couche limite est très contrastée sur ces trois jours. La Figure 5.34 présente des profils de θ_v (K), mesurés par les sondages ballons de Trappes (Météo-France).

Le 7A98, le maximum de $\overline{h}$, à 800m, reste très faible pour cette période estivale en région Parisienne. Les profils ECMWF montrent la même tendance, mais avec des inversions de température nettement moins marqués. Une étude récente, plus précise, [*Hourdin et al.*, 2000], a montré que la région subissait une advection d'air plus froid de la surface à 800m pendant 7A98, bloquant le développement de la couche limite. Pour 8A98 et 9A98, les hauteurs de couche limite maximale dépassent les 2000m et sont caractéristiques de journées à forte convection et vent faible.

Le Tableau 5.3 reprend, de manière synthétique, les différentes caractéristiques de cet épisode.

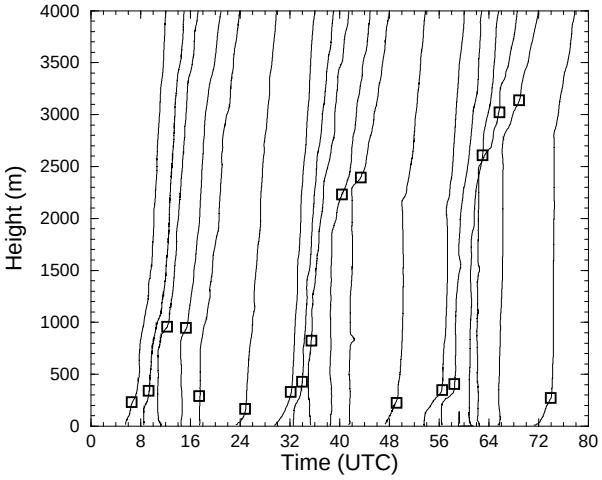


FIG. 5.34: *Profils de température potentielle virtuelle du 7 au 9 Août 1998 à Trappes. La hauteur de la couche limite $\overline{h}$ est diagnostiquée par la méthode du calcul du nombre de Richardson, et les valeurs de $\overline{h}$ sont représentées sur chacun des profils par un carré.*

Jour	**7A98**	**8A98**	**9A98**
Dir. vent	N-E	E	S à E
$\lvert U\rvert$(10 m) ($\mathrm{m\,s^{-1}}$)	1.4	1.3	1.8
$\overline{h}$(max) (m)	800	2300	2800
T_{2m} min (^{o}C)	16.5	17.5	18.7
T_{2m} min (UTC)	05:00	06:00	05:00
T_{2m} max (^{o}C)	31.0	35.3	35.0
T_{2m} max (UTC)	16:00	16:00	15:00

TAB. 5.3: *Conditions météorologiques pendant la POI2 d'ESQUIF.*

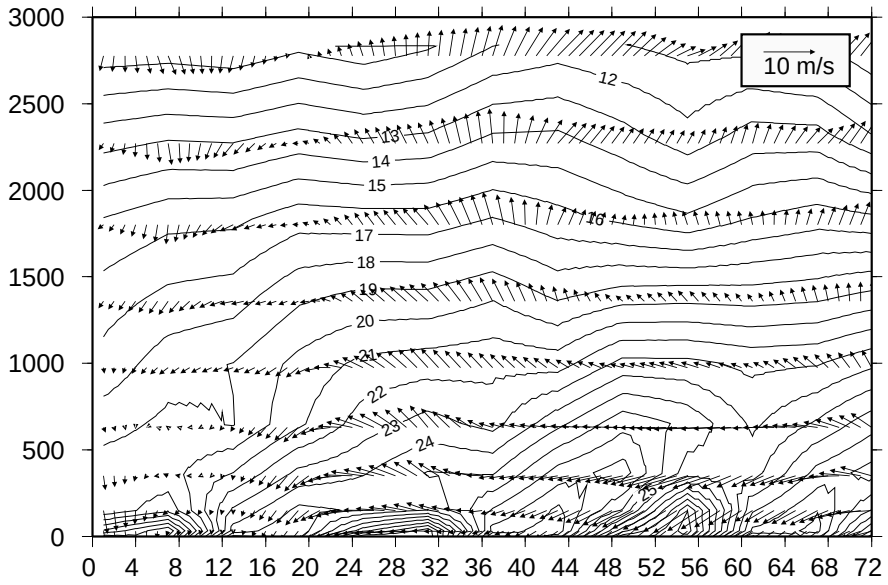


FIG. 5.35: *Temperature au dessus de Paris, du 7 au 9 Août 1998, avec champs de vent (force et direction).*

5.5.3 Résultats de simulation directe

La Figure 5.36 présente des séries chronologiques d'ozone simulées par POLLUTO (carrés) et mesurées en surface par le réseau AIRPARIF. Pour les trois sites, on note un bon accord entre mesures et modèle. Les différences principales concernent le site de Rambouillet, où le fort panache issu de Paris n'est pas totalement simulé pendant 7A98. De plus, en fin de période, durant 9A98, et sur les trois sites, on relève des sous-estimations des concentrations. Ces dernières sous-estimations sont certainement imputables aux émissions surfaciques. En effet, cette période correspond à un Dimanche soir, de nombreux retours de vacances et donc d'émissions dûes au trafic. Concernant la sous-estimation du pic à Rambouillet le 7A98, nous confrontons les résultats sous forme de séries chronologiques à une carte de concentrations. La Figure 5.37 présente des concentrations d'ozone à 300m d'altitude le 7A98 à 15h. Superposés aux résultats du modèle, les mesures d'ozone effectuées par le MERLIN de Météo-France montrent la grande variabilité spatiale des concentrations. Cette sous-estimation du modèle est donc certainement liée à l'utilisation d'un maillage ayant des mailles de 10km de côté, incapable de restituer correctement les petites hétérogénéités spatiales. Concernant cette étude, on notera cependant que, sur toute la région Parisienne, les concentrations d'ozone modélisées représentent bien l'effet de panache urbain d'ozone tel qu'il a été observé pendant cette POI2.

5.5.4 Résultats de simulation adjointe

Présentation des résultats

Les résultats de sensibilité suivants sont représentés selon le même principe. Quatre simulations distinctes ont été réalisées pour le pic d'ozone à 15hTU:

1. Le 7 Août 1998 à Paris
2. Le 7 Août 1998 à Rambouillet
3. Le 9 Août 1998 à Paris
4. Le 9 Août 1998 à Rambouillet

Les valeurs expriment donc, heures par heures, la sensibilité du pic d'ozone au paramètre du modèle en %/%. On aura donc, à la fois, l'expression de la sensibilité de l'ozone en fonction du lieu, et, temporelllement, en fonction du type de pollution: le 7 Août étant plutôt un épisode 'local' et le 9 un épisode 'régional'.

Sensibilité de $[O_3]_{max}$ aux paramètres chimiques

- Taux de réactions:
  La Figure 5.38 présente la sensibilité de $[O_3]_{max}$ aux taux de réactions du mécanisme MoCA. Pour illustrer ces résultats, nous n'avont retenu que les sensibilités les plus fortes. Comme cela a déjà été observé sur les cas-tests précédents, les plus fortes sensibilités apparaissent pour les taux de

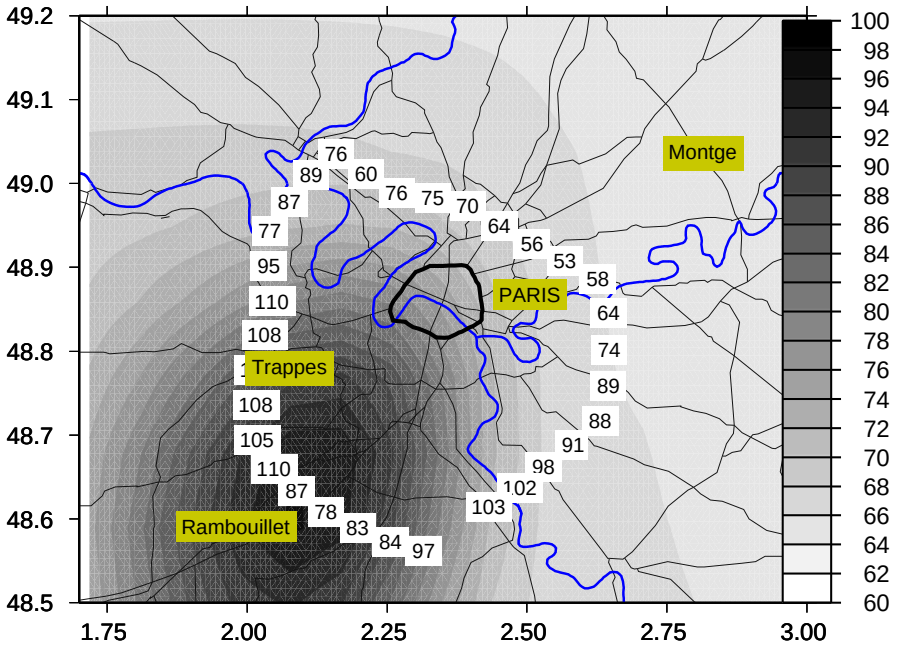


FIG. 5.37: *Concentrations modélisées (ppb) à z=300m, au dessus de la région Parisienne, le 7 Août 1998 à 15h TU. Les vecteurs montrent le champs de vent utilisé, issu des données ECMWF et les valeurs encadrées présentent les mesures de l'analyseur d'ozone embarqué sur le MERLIN, pendant le tour de Paris réalisé entre 14h30 et 15h TU.*

l'équilibre photo-chimique. Alors que les sensibilités sont comparables entre les deux journées, on note des différences en fonction des sites. Globalement, la sensibilité aux taux de réactions est moindre à Rambouillet qu'à Paris. Cela peut s'expliquer par le fait que l'on a moins d'émissions surfaciques (type trafic) à même de produire de l'ozone localement. La part d'ozone sur cette région étant en partie de l'ozone déjà formé, transporté mais pas issu de la chimie. On relève aussi des différences de comportement des sensibilités horaires pour certaines réactions, notamment pour la production de PAN. Cette différence ne peut être ici imputée à des hétéorogénéités en température, puisque la météorologie utilisée est uniforme sur le domaine. Elle est uniquement dûe aux différences d'émissions en surface, notamment par l'intervention directe des concentrations de NO_2 dans le processus de formation du PAN.

- Emissions surfaciques :
  Les résultats de sensibilité de $[O_3]_{max}$ aux émissions par secteurs d'activité sont présentés sur la Figure 5.39. Comme déjà présenté sur des cas tests précédents, on représente les résultats par secteurs d'activités: TRAF (principale source de COVs et NO_x), le trafic, SOLV, les solvants (principalement COVs), RESI (production résidentielle, petite industrie), INDU (industries importantes) et AGRI pour l'agriculture.
  On note, tout d'abord, que $[O_3]_{max}$ montre une sensibilité moindre aux émissions pendant 9A98 que pendant 7A98. Cela montre l'importance relative de la production d'ozone à partir des émissions (locale) par rapport à l'ozone qui est importé (régional, les conditions aux limites du modèle). Cela ne signifie donc pas que les émissions sont moins importantes pendant 9A98 (Dimanche) que 7A98 (Vendredi), mais simplement que l'épisode de pollution n'a pas la même origine. A Paris, la plus forte sensibilité est au trafic, et, ce, juste avant l'heure du pic: une augmentation de 1% des émissions du trafic va induire une baisse de 0.23% et 0.18% de $[O_3]_{max}$, pendant 7A98 et 9A98, respectivement. Ce résultat est directement relié à la titration de l'ozone par le monoxyde d'azote, processus rapide; le NO étant majoritairement émis par le trafic.
- Conditions aux limites:
  Les résultats de sensibilité aux conditions aux limites chimiques sont présentés sur la Figure 5.40. Comme dans cette version de POLLUTO, on utilise une unique valeur par polluant, par heure et pour tout le domaine, les sensibilités sont elles-mêmes

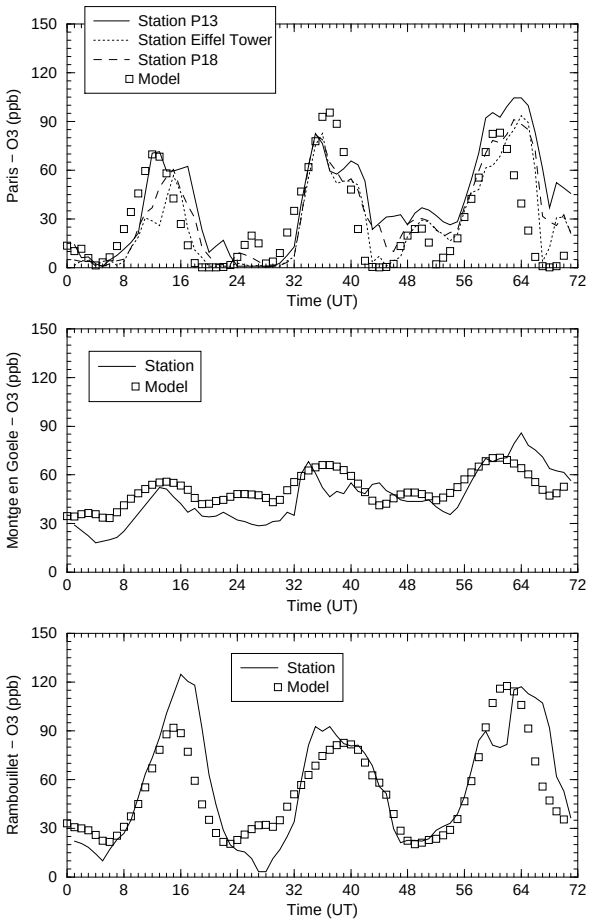


FIG. 5.36: *Comparaisons mesures/modèle sur $[O_3]$ (ppb) du 7 au 9 Août 1998 (de 0 à 72h) à Paris (haut), Montgé en Göele (milieu) et Rambouillet (bas).*

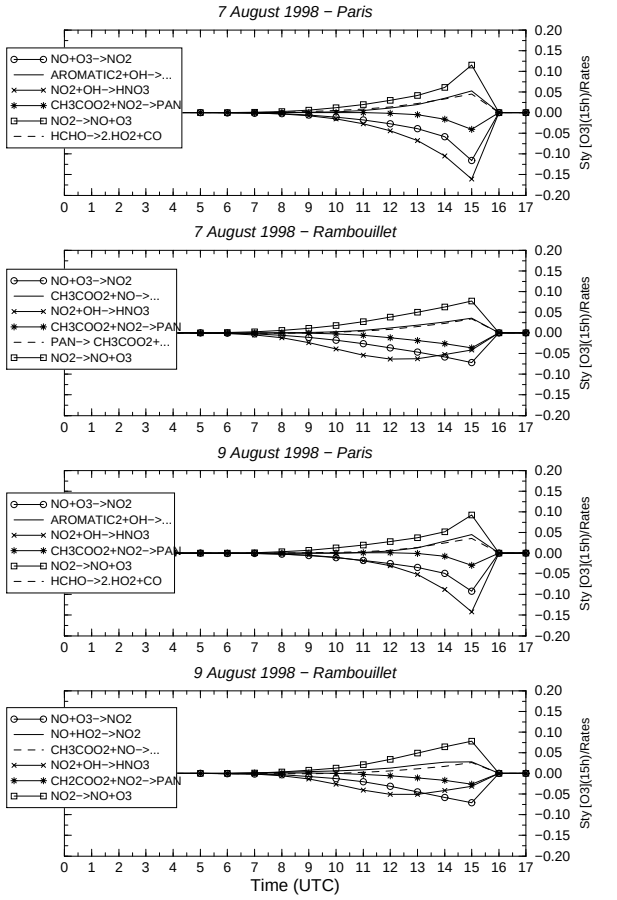


FIG. 5.38: *Sensibilité de $[O_3]_{max}$ simulé le 7 Août 1998 (15h) aux taux de réactions.*

représentatives de toutes les concentrations qui peuvent être importées dans le domaine d'étude. Cinq espèces sont prescrites: CH_4, CO, HCHO, O_3 et PAN. Que ce soit pour 7A98, 9A98, à Paris ou à Rambouillet, la plus forte sensibilité de $[O_3]_{max}$ est évidemment dûe aux concentrations aux limites d'ozone. On relève cependant des comportements différents sur les quatre figures. A Paris, pour 7A98 et 9A98, le pic de sensibilité est observé à 10h, soit 5 heures avant le pic. Ce délai correspond au temps de transport des bords du domaine vers le site Parisien, et est donc directement à relier à la force du vent. La sensibilité est moindre à Rambouillet: en effet, à l'heure du pic et sur cette région, les fortes concentrations d'ozone observées ne sont pas, en majeure partie, dûes aux conditions aux limites, mais à l'advection des polluants générés sur Paris. On notera aussi le décalage temporel: avec un vent régulier en direction de nord-est, Rambouillet est en aval de Paris par rapport aux conditions aux limites.

- Dépôt sec :
  Les résultats sont présentés sur la Figure 5.41. Trois espèces sont déposées dans cette version du modèle: O_3, NO et NO_2. Pour les quatre figures, on note que la plus forte sensibilité de $[O_3]_{max}$ est à l'ozone, résultat évident déjà observé pour les conditions aux limites. Le dépôt sec étant un puit, la sensibilité de $[O_3]_{max}$ à l'ozone est négative. Par contre, les sensibilités de $[O_3]_{max}$ au dépôt des NOx sont positives, tout en étant 4 à 5 fois inférieures à la sensibilité à l'ozone. On relève des heures de maxima de sensibilité différents selon les sites. A Paris, la plus forte sensibilité de $[O_3]_{max}$ par rapport aux NO_x est à l'heure du pic d'ozone (15h) et à Rambouillet, entre 8 et 10h le matin. Dans ce cas, et sans oublier que le résultat est intégré sur tout le domaine, la plus forte influence sur la formation d'ozone à Rambouillet, majoritairement

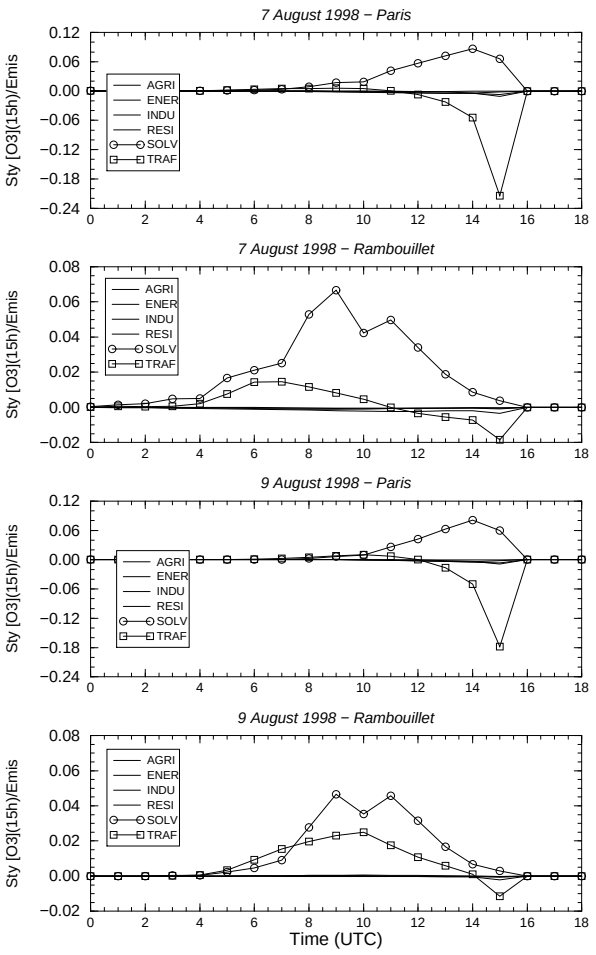


FIG. 5.39: *Sensibilité de* $[O_3]_{max}$ *simulé les 7 et 9 Août 1998 (15h) aux émissions surfaciques par secteur d'activité. Les résultats sont, à chaque heure, intégrés sur tout le domaine: on représente la sensibilité de* $[O_3]_{max}$ *aux émissions totales sur la région Parisienne.*

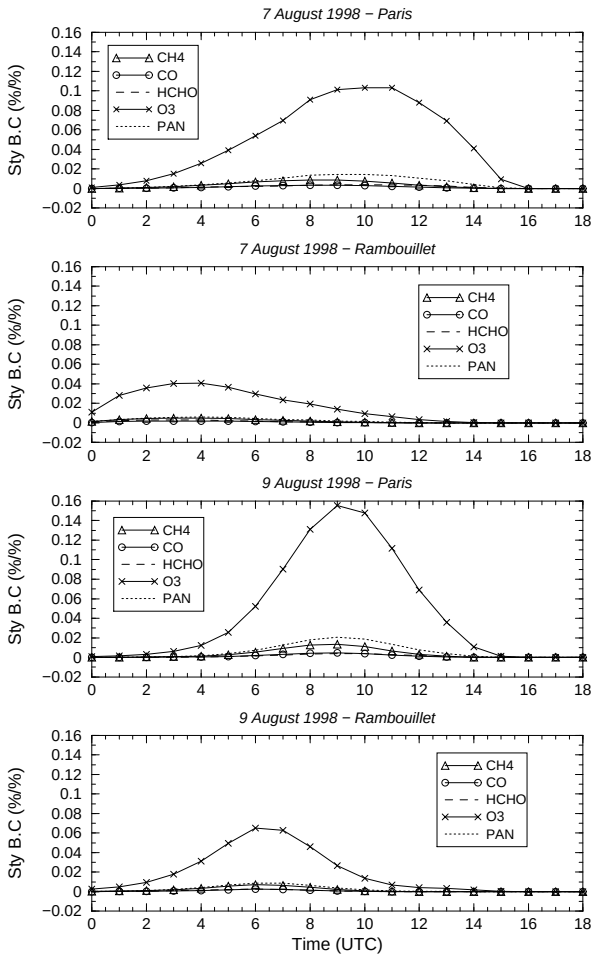


FIG. 5.40: *Sensibilité de* $[O_3]_{max}$ *aux conditioons aux limites chimiques. Les concentrations importées sont* O_3*,* CH_4*, CO, PAN et HCHO.*

advecté depuis Paris, sera dû à la perte ou non des émissions surfaciques en milieu urbain en amont. On retrouve donc ici un phénomène un peu similaire à celui observé sur les courbes de sensibilité aux conditions aux limites, Figure 5.40.

Sensibilité de $[O_3]_{max}$ aux paramètres dynamiques

- Température:
  La sensibilité à la température est présentée sur la Figure 5.42 (haut). Un point important concernant cette sensibilité est qu'elle n'est représentative que des variations de température sur les taux de réactions chimiques: en effet, les gradients ne sont calculés que sur la partie chimie-transport du modèle, la dynamique étant prescrite à l'avance. On ne tient donc pas compte ici des éventuels impacts d'une modification de la température sur la diffusion verticale, par exemple. De plus, cette sensibilité représente l'intégration des contributions de tous les taux de réactions (200 réactions, dont la plus grande part utilise des taux calculés selon les formulations d'Arrhenius ou Troe-Fall-Off).
  Tout d'abord, on observe que la sensibilité est positive pour les deux jours et sur les deux sites. En effet, une augmentation de 1% de la température (en Kelvin, ce qui correspond à une valeur moyenne de 2 à 3K) induit une augmentation de 1,5 à 2,5% de $[O_3]_{max}$ (une valeur moyenne de 1,5 à 2ppb). Dans ce cas, la perturbation infinitésimal de 1% peut être directement reliée à l'incertitude réelle du paramètre. On note que, sur les deux

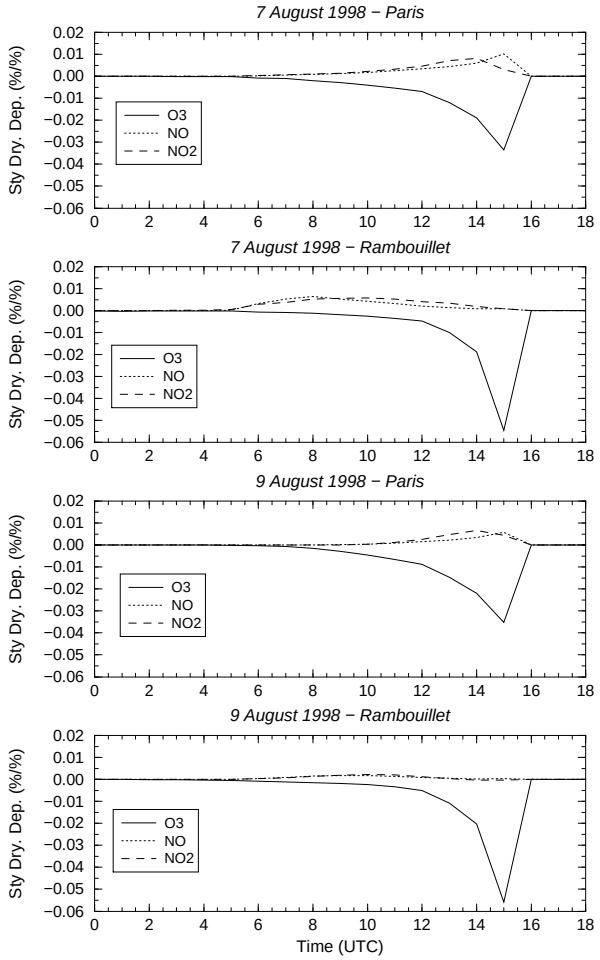


FIG. 5.41: *Sensitivity of* $[O_3]_{max}$ *to the most sensitive dry deposition velocities:* O_3*,* NO *and* NO_2*. From top to bottom, sensitivities are expressed for* $[O_3]_{max}$ *in Paris and Rambouillet, on 7 and 9 August 1998.*

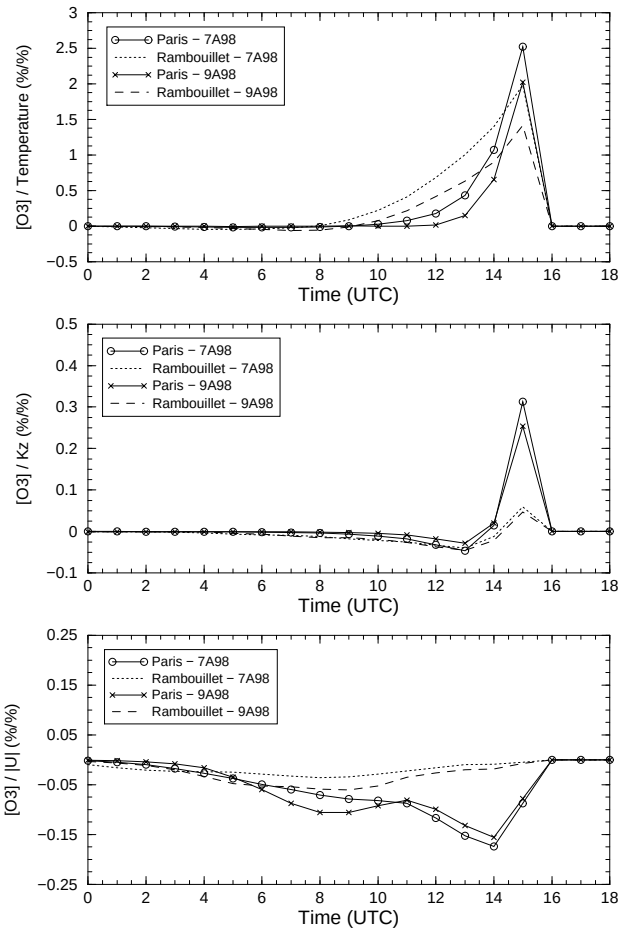


FIG. 5.42: *Sensibilité de* $[O_3]_{max}$ *simulé les 7 et 9 Août 1998 (15h) à la température, la diffusion verticale et le module du vent en % / %. Les sensibilités sont intégrées, à chaque heure, sur tout le domaine.*

jours, la sensibilité est plus importante à Paris qu'à Rambouillet: augmentation de 2,5% au maximum à Paris contre 1,9% à Rambouillet.

On observe aussi que ces séries chronolologiques de sensibilité n'ont pas le même comportement sur les deux sites: (i) à Paris, $[O_3]_{max}$ est surtout sensible à la température juste avant l'heure du pic, (ii) à Rambouillet, un changement de température aura un effet sur $[O_3]_{max}$ plusieurs heures avant, dès 12h. Ces différences (intensité et comportement temporel) sont à relier directement au mécanisme chimique. Comme cela a été relevé précédemment sur les résultats de sensibilité aux taux de réactions et émissions, les régimes chimiques ne sont pas les mêmes à Paris er Rambouillet: le 7 Août 1998, Paris est plutôt COV sensible, alors le panache (Rambouillet) est plutôt NO_x sensible. Pour comprendre plus finement ces différences de sensibilité, la question est alors: *Quelle est la réaction chimique, parmi les 200 dont les contributions sont intégrées, qui est la plus sensible à la température pour* $[O_3]_{max}$ *?*. Pour le 7 Août 1998, une simulation complémentaire a donc été réalisée, en séparant les différents gradients, pour certaines réactions. Ces réactions ont été sélectionnées en fonction des résultats obtenus sur la sensibilité de $[O_3]_{max}$ aux taux de réactions, telles que:

$$\begin{cases} NO_2 + OH & \rightarrow & HNO_3 \\ NO + O_3 & \rightarrow & NO_2 \\ CH_3CO_3 + NO_2 & \rightarrow & PAN \\ PAN & \rightarrow & CH_3CO_3 + NO_2 \end{cases}$$

où les deux premières réactions correspondent à la

chimie inorganique et les deux dernières à la chimie des PAN[1].

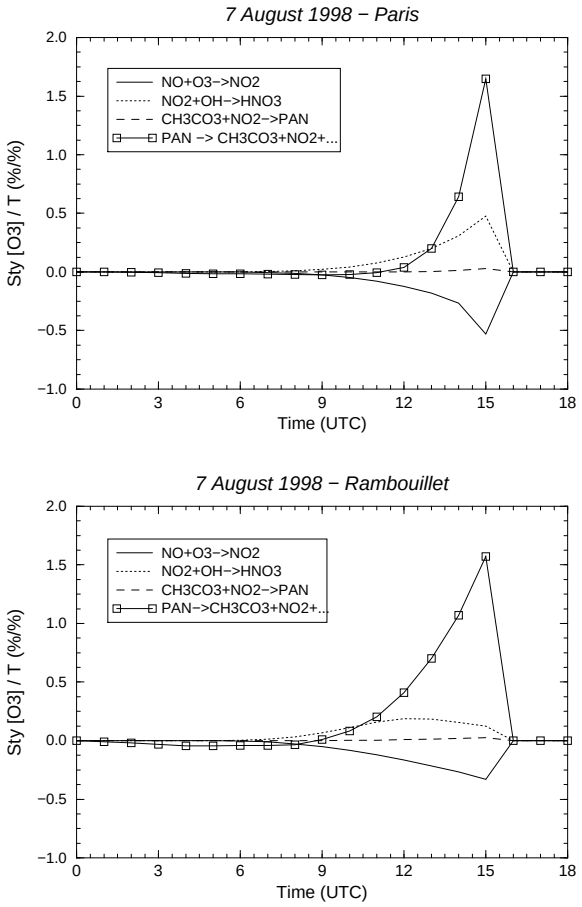


FIG. 5.43: *Sensibilité de* $[O_3]_{max}$ *simulé le 7 Août 1998 (15h) à la température (% / %) pour quatre réactions chimiques particulières. Les sensibilités sont intégrées à chaque heure sur tout le domaine.*

Les résultats sont présentés sur la Figure 5.43. Pour les deux sites, la principale influence de la température apparait être sur les réactions de recombinaison entre le PAN et CH_3CO_3 and NO_2. Une augmentation de 1% de la température, uniquement sur la réaction $PAN \rightarrow CH_3CO_3 + NO_2$ va induire une augmentation de 1,8% de $[O_3]_{max}$. Lié au fait que cette réaction a une incertitude de l'ordre de 40% [*Atkinson et al.*, 1997], il apparait donc que la précision de la connaissance de la température en chimie-transport sera avant tout liée à la chimie des PAN, durant le cycle des radicaux.

- Diffusivité turbulente:
  Pour la sensibilité de $[O_3]_{max}$ aux valeurs de K_z, les résultats sont présentés sur la Figure 5.42 (milieu). Une première remaruqe concerne la variabilité temporelle du signe de la sensibilité: fortement positive juste avant le pic (entre 14 et 15h), mais faiblement négative de 8h à 14h (et négligeable avant 8h). En fait, le comportement apparait de manière générale négatif sur tout le domaine, et au dessus de la couche de surface (profils individuels non présentés). La série chronologique présentée ici correspond à une intégration du résultat sur tout le domaine 3D. Entre 13 et 15h, des valeurs positives sont relevées uniquement dans la première maille verticale: les valeurs sont importantes et prennent le pas sur toutes les autres valeurs sur le domaine.
  Une seconde remarque concerne la différence sde sensibilité entre les deux sites. Quand une augmentation de de 1% de K_z induit une augmentation de 0,3% de $[O_3]_{max}$ à paris, elle n'induit qu'une augmentation de 0,05% à Rambouillet. Quelques explications permettent de comprendre cette différence: (i) Au dessus de Paris, la rugosité est plus importante qu'à Rambouillet, et les valeurs employées de K_z aussi. Le mélange est faible à Rambouillet, l'augmenter un peu ne change pas beaucoup les choses. (ii) A Rambouillet et sur cet épisode, l'ozone étudié est quasiment déjà formé, le mélanger un peu plus n'est pas très important. (iii) On revient donc aux différences sur les émissions surfaciques, et aux différences des émissions de NO_x: Plus ces émissions sont importantes, plus l'intensité de leur mélange dans la couche limite modifie la chimie juste avant l'heure du pic, par une dilution rapide, et donc une titration réduite de $[O_3]$ ans la couche de surface (ou $[O_3]_{max}$ est étudié).
- Module du vent:
  Pour la sensibilité de $[O_3]_{max}$ au module du vent, les résultats sont présentés sur la Figure 5.42 (bas). Pour les deux jours et les deux sites, la sensibilité est négative: une augmentation du module du vent va induire une diminution de $[O_3]_{max}$. Les plus fortes valeurs sont observées au dessus de Paris, site des plus fortes émissions surfaciques. Une augmentation verticalement homogène de $|U|$ de 1'% va induire une décroissance maximale de 0,15% de $[O_3]_{max}$. On note plus particulièrement deux choses:
  - A Rambouillet, les maxima négatifs sont observés plusieurs heures avant le pic: dans ce cas, et comme précédemment discuté, les concentrations d'ozone sont surtout relatives au transport d'ozone déjà formé. Augmenter le module du vent revient donc à évacuer plus rapidement de l'ozone qui se forme en période convective sur Paris.
  - A Paris, on observe deux pics, dont le plus important est juste avant $[O_3]_{max}$. Le plus faible

1. Famille des Peroxy Acethyles Nitrates

est dans ce cas relatif à la prise en compte des conditions aux limites au bord du domaine. Le plus fort reste dû au temps de résidence des émissions surfaciques au dessus du site urbain. En particulier les COVs et leur quantité émise pendant le cycle des radicaux.

Dans les deux cas, et globalement, augmenter la vitesse du vent revient à 'nettoyer' le domaine des concentrations en ozone.

5.5.5 Etude de scénario

Limitations l'approche adjointe

Les résultats présentés pour la sensibilité de $[O_3]_{max}$ aux paramètres restent conditionnés à une hypothèse forte: le paramètre subit une perturbation infinitésimale, permettant d'utiliser le modèle adjoint, dérivé d'une linéarisation du modèle direct. Cette perturbation infinitésimale nous a donc conduit à limiter notre interprétation à une augmentation / réduction de l'ordre de 1% de la valeur du paramètre.

Cependant, pour la plupart des paramètres utilisés dans ce modèle, leur incertitude est plus large que 1%. La principale question est donc: *Est-il correct d'extrapoler les valeurs obtenues pour une perturbation infinitésimale vers la valeur de l'incertitude ?*. Le modèle adjoint ne peut, par construction, répondre à cette question. Pour trouver cette "limite linéaire de validité", il est nécessaire de refaire des expériences sur le même cas, mais en mode scénario. Le but n'est pas, ici, de quantifier la variabilité de $[O_3]_{max}$ en fonction de forte variations de paramètres, mais d'essayer de trouver les limites de cette linéarité.

Méthodologie

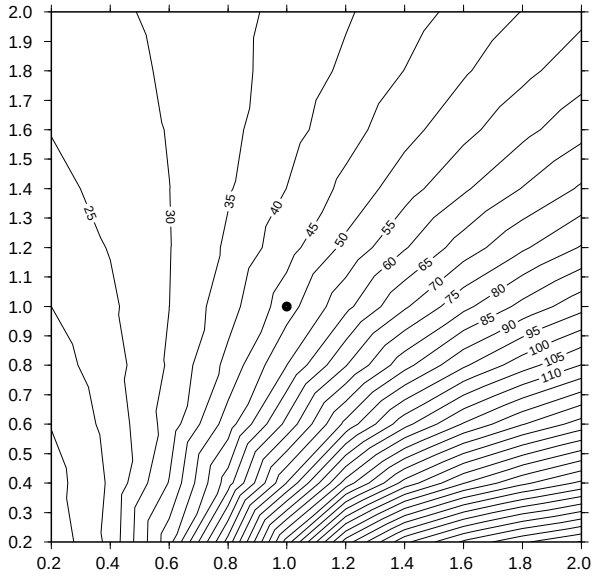
Pour effectuer ces simulations, on définit un coefficient α variant de α=0.2 à α=2, avec $\Delta\alpha$=0.1. Ce coefficient est directement appliqué à l'un des paramètres du modèle et une simulation directe est effectuée pour chaque valeur de α. La méthodologie employée nécessite quelques hypothèses de travail:

1. Comme les paramètres du modèle utilisent des unités différentes, le coefficient est défini comme étant un pourcentage de perturbation du paramètre.

2. Si l'on connait l'incertitude sur un taux de réaction particulier, par exemple, on peut légitimement considérer que cela s'appliquera à la chimie calculée dans toutes les mailles du modèle. De manière générale, l'incertitude sur la paramètre est donc considérée comme spatialement constante, et α est appliqué à toutes les valeurs du domaine d'étude.

3. Comme les interactions des processus dynamiques et chimiques sont fortement non linéaires, il semble évident que perturber uniquement un paramètre à chaque peut masquer ces non-linéarités. On va donc ici perturber les paramètres par couples. Ceci dit, en perturber deux ne va pas

(a) $[O_3]$: VOCs surf. emis. (x) vs $|U|$ (y)



(b) $[O_3]$: NO_x surf. emis. (x) vs $|U|$ (y)

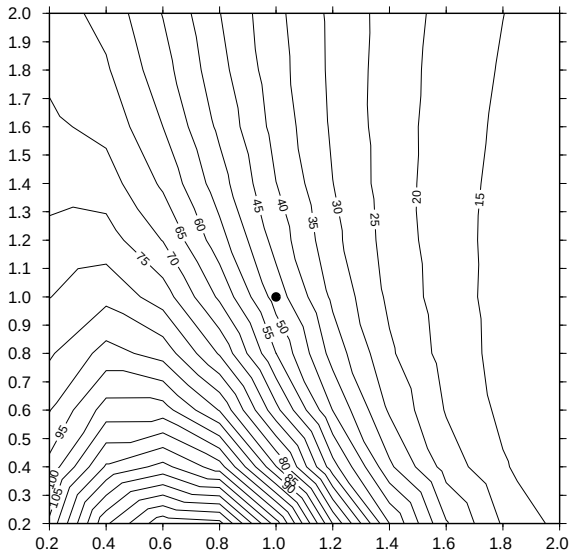


FIG. 5.44: *Simulations de scenarii pour les COVs (haut) et NO_x (bas) en abscisse et le module du vent $|U|$.*

non plus dévoiler toutes les non-linéarités, mais il va donner des indications plus précises sur le caractère linéaire ou non des résultats précédents de sensibilité. On utilisent donc deux coefficients α_1 et α_2. A chaque simulation, et pour chaque couple [α_1,α_2], on stocke la valeur de $[O_3]_{max}$. Les résultats globaux sont donc des cartes avec x=α_1 et y=α_2 et l'isoligne représente $[O_3]_{max}$.

Ces simulations étant très couteuses en temps de calcul, mais voulant tout de même conserver le caractère tridimensionnel des résultats, le domaine est réduit: 3×3×6 mailles centrées sur Paris. Les simulations sont effectuées pour le 7 Août 1998 de 0 à 16h TU, et on relève la valeur de $[O_3]_{max}$ dans la maille centrale de surface (i.e 2×2×1) à 15h TU.

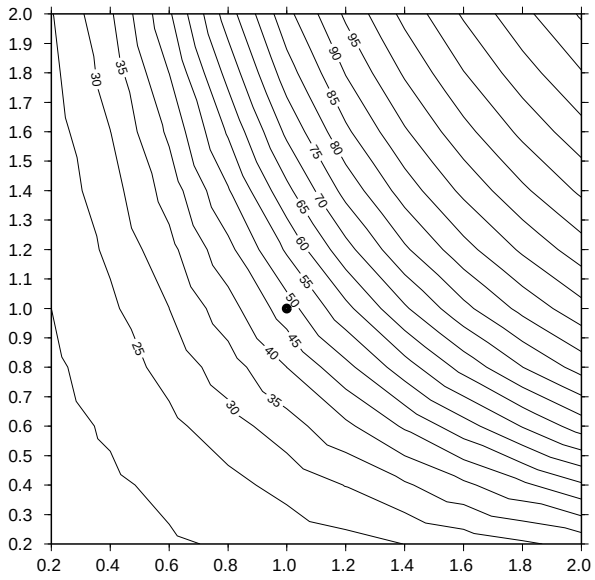
Comme les résultats de sensibilité précédents ont montré de fortes valeurs pour les émissions surfaciques, α_1 est appliqué successivement aux émissions de COV et NO_x. Pour la variation en α_2, nous avons choisi des paramètres thermodynamiques: le module du vent $|U|$, tous les taux de réactions et la diffusivité turbulente verticale K_z.

Pour la présentation des résultats, on note que le point central représente la configuration avec α_1=α_2=1, c'est à dire une simulation non perturbée.

Scenarii pour les émissions et $|U|$

Les résultats de scénarii sont présentés sur la Figure 5.44. Pour les perturbations des COVs, et à émissions constantes, on note que l'augmentation du module du vent va diminuer la valeur de $[O_3]_{max}$ (et on retrouve donc les résultats de sensibilité). Cette variabilité n'est pas fortement non linéaire (que l'on peut quantifier par la variabilité de $[O_3]_{max}$ inter isolignes). Pour des émissions très faibles (30% de celles employées), faire varier $|U|$ ne change quasiment pas la valeur de $[O_3]_{max}$. Pour des émissions usuelles, faire varier $|U|$ va 'quasiment' faire $[O_3]_{max}$ linéairement. Pour de très fortes émissions (1.5 fois celles utilisées), une faible augmentation de $|U|$ va induire une forte diminution de $[O_3]_{max}$: pour E'$_{COVs}$=1.8×E'$_{COVs}$, et $|U|$'=0,5×$|U|$, $[O_3]_{max}$ '≈3×$[O_3]_{max}$ (140ppb contre 48ppb). Finalement, le système réagit de manière critique dans le cas où l'on a de fortes émissions de COVs et de faibles vitesses de vent. De manière générale, ce résultat montre que l'on peut conserver l'interprétation de la sensibilité pour des variations de l'ordre de -30% à +30% sur les émissions et le vent. Cela reste trop faible par rapport à ces deux paramètres modèles qui ont bien souvent des incertitudes plus grandes, voire inconnues. A vent constant, l'impact des émissions est moindre et plus linéaire.

(a) $[O_3]$: VOCs surf. emis. (x) vs rates (y)



(b) $[O_3]$: NO_x surf. emis. (x) vs rates (y)

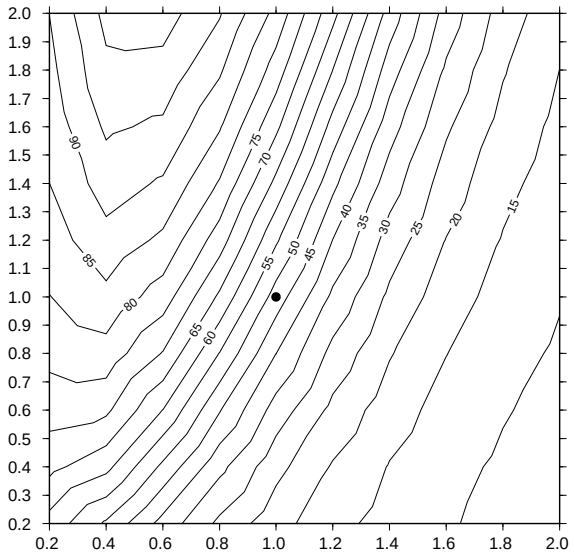


FIG. 5.45: *Simulations de scenarii pour les COVs (haut) et NO_x (bas) en abscisse et les taux de réactions.*

Pour les pertubations des NO_x, on note tout d'abord une évolution en sens opposé pour ce scénario: Augmenter le module du vent (à émissions constantes) va augmenter la valeur de $[O_3]_{max}$, et, ce, de manière asse linéaire (phénomène d'évacuation des sources de la maille d'étude). De même, augmenter les émissions de NO_x à vent constant va aussi réduire $[O_3]_{max}$ (phénomène de titration). Pour des émissions réduites d'un facteur deux, on perd complètement cette linéarité. En fonction du module du vent,

on va changer de régime et accroitre ou réduire $[O_3]_{max}$ avec des changements qualitatif de régimes importants. Cependant, l'ensemble de ces pertubations ne modifiera pas quantitativement $[O_3]_{max}$ de manière très importante.

Scenarii pour les émissions et les taux de réactions

Pour la perturbation des COVs, Figure 5.45, le 'domaine' d'extrapolation éventuel des résultats de sensibilité s'avère relativement restreint, quoique plus important que pour une augmentation du vent. A émissions constantes, la variabilité de $[O_3]_{max}$ est, en effet, moindre pour des larges perturbations des taux de réactions que ce que l'on a observé pour $|U|$. On note cependant une zone particulière: une modification importante (100%) et couplée des deux paramètres conduit à une évolution quasi-linéaire: on sort cependant du domaine d'incertitude des paramètres, et les valeurs ne correspondent pas à une situation réaliste.

Concernant une perturbation des NO_x, et pour des valerus d'émissions, on retrouve le phénomène de très fortes non-linéarités observé pour le module du vent: pour des émissions réduites de moitié, et à taux de réactions constants, une faible perturbation sur ces émissions peut augmenter ou réduire les concentrations de $[O_3]_{max}$.

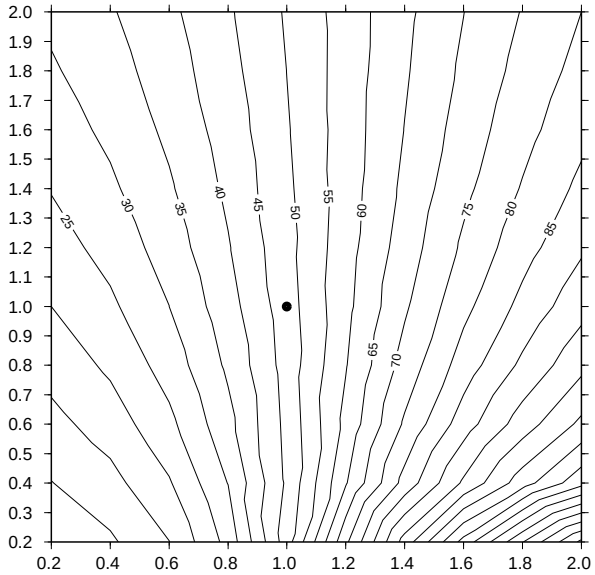
Scenarii pour les émissions et K_z

Les perturbations des COVs sont présentées Figure 5.46. On note que, des trois paramètres dynamiques perturbés, le mélange vertical induit le moins de changement de valeur de $[O_3]_{max}$. A émissions constantes, doubler K_z modifie peu la valeur de $[O_3]_{max}$. Cela montre le caractère rapide de l'effet de la variation du K_z: comme sur la Figure 5.42, p.95, modifier la valeur de K_z ne change la valeur de $[O_3]_{max}$ que dans l'heure précédent le pic. Ce scénario confirme l'information que modifier la valeur du K_z plusieurs heures avant le pic ne modifiera pas fondamentalement sa valeur. Pour les perturbations sur les émissions de NO_x, on retrouve, pour les faibles valeurs d'émissions, les changements de régime observés avec les autres paramètres dynamiques. Comme pour les perturbations sur les COVs, la modification du K_z n'entraine pas de fortes variations de $[O_3]_{max}$.

Conclusion sur les scenarii

Que ce soit sur les NO_x ou COVs, et que ce soit pour le module du vent, la diffusivité ou les taux de réactions, l'évolution des concentrations de

(a) $[O_3]$: VOCs surf. emis. (x) vs K_z (y)



(b) $[O_3]$: NO_x surf. emis. (x) vs K_z (y)

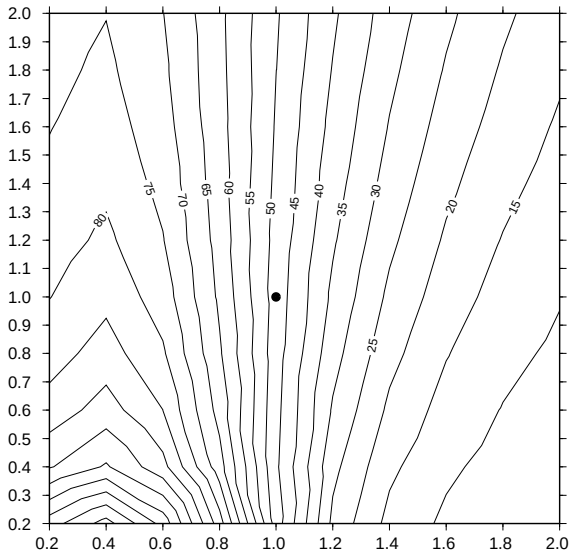


FIG. 5.46: *Simulations de scenarii pour les COVs (haut) et NO_x (bas) en abscisse et K_z*

$[O_3]_{max}$ pour des perturbations de l'ordre de l'incertitude des paramètres ne suit pas une évolution linéaire, mais, cependant, reste dans la même 'direction'. Des trois paramètres dynamiques choisis, c'est le module du vent qui provoque les plus rapides variations de $[O_3]_{max}$. Pour les émissions que nous avons utilisé pour ces simulations, des changements relativement importants du K_z ne modifient pas de manière importante la valeur de $[O_3]_{max}$.

Toutes les interprétations précédentes sur les études de sensibilité ont été quantifiées avec une perturbation

supposée de l'ordre de 1%. Ces quelques simulations de scénario, couplant deux paramètres différents et importants pour ce type de simulations, nous montrent que l'on peut raisonnablement étendre ces conclusions pour des perturbations de l'ordre de 5% à 10% sans que les résultats changent radicalement. On se rapproche alors de l'incertitude des paramètres généralement employés en chimie-transport.

Conclusion et perspectives

Ce document constitue le rapport final du contrat n^o 172/1K7720/IMA337 entre Electricité de France et le Laboratoire de Météorologie Dynamique. Il reprend pour une part les rapports d'étapes constitués à chaque échéance semestrielle du contrat. Ce document peut remplacer ces précédents rapports, constituant la dernière mise à jour du modèle. Il contient, de plus, les travaux effectués depuis le dernier rapport d'étape.

Pendant cette étude de deux ans et demi, un nouveau modèle de chimie-transport, nommé POLLUTO a été développé et validé. Ce modèle se veut un outil complémentaire à la chaine de modélisation A_3UR. Développé en parallèle en version directe et adjointe, il a permis de simuler des épisodes de pollution atmosphérique en région Parisienne et d'y faire des études de sensibilité.

Ce nouvel outil a été développé dans un esprit 'utilisateur': que ce soit par cette documentation ou la méthodologie de programmation employée, les efforts ont portés sur la plus grande convivialité possible pour un utilisateur ou développeur potentiel. Les nombreux logiciels développés autour de POLLUTO, à la fois pour préparer des simulations et pour visualiser les résultats ont été construits pour en faire un modèle facilement portable informatiquement et indépendant.

Ce document se veut le plus complet possible et réunit à la fois une documentation informatique et scientifique sur le modèle, ainsi que des cas-tests de validation.

En perspective, plusieurs points distincts sont à noter:

- Jusqu'à présent, les cas-tests réalisés ont porté sur la région Parisienne. Il sera intéressant d'éprouver le modèle sur d'autres régions. Pour cela, seront nécessaires des données météorologiques et d'émissions surfaciques. Dans un futur proche, ce pourra être le cas avec la campagne ESCOMPTE, actuellement en préparation sur la région de Marseille.
- La structure informatique du modèle est prête pour des études de modélisation inverse et de données. En fonction des cas d'études, il sera nécessaire de construire les matrices de variance-covariance d'erreur, indispensables aux algorithmes existants pour minimiser les différences entre observations et sorties de modèles. Ce travail, encore peu réalisé dans le cadre de la pollution atmosphérique, reste un axe de recherche.
- Les paramétrisations mises en place dans le modèle sont celles utilisées dans A_3UR (un des buts du contrat). Elles ne sont, bien sûr, pas parfaites, et même si certaines sont 'stables' et récentes dans leur principe (chimie, dépôt sec, émissions), d'autres sont susceptibles d'être modifiées. En particulier, il sera intéressant de changer la prise en compte de l'advection (en passant à un schéma d'ordre plus élevé, comme le schéma PPM), ou de la diffusivité verticale turbulente (comme les dernières études utilisant des paramétrisations non-locales, proches des structures dites de thermiques).

Bibliographie

[1] Argaud J.P. et L. Menut, 'Travaux dirigés en assimilation de données', Ecole d'été CEA/EDF/INRIA, Juin-Juillet 1999. *Document non publié.*

[2] Atkinson R., 1994: Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds, *J.Phys. and Chem. Ref. Data n 2.*

[3] Atkinson R., D. L. Baulch, R. A Cox., R. F. Hampson, J. A. Kerr Jr., M. J. Rossi, and J. Troe, Evaluated kinetic, photochemical and heterogeneous data for atmospheric chemistry, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, *26*, 521-1012, 1997.

[4] Aumont B., 1998: Module de chimie MoCA 2.0 - Notice descriptive, Version 02.98, *Document non publié - LISA, Créteil*

[5] Centre Interprofessionel Technique Etude de la Pollution Atmopshérique (CITEPA), Inventaire des émissions de SO_2, NO_x, poussières, COVNM, CH_4 dans l'atmosphère en Ile-de France en 1990, *Étude* 136, Paris, France, 1993.

[6] Beekmann M. and M. Lattuati, 2000, 'Development of a gas-phase chemistry mechanism and comparison with RAKM and EMEP mechanisms', *Atmos. Environ.*, submitted.

[7] Carmichael G.R., A. Sandu and F.A. Potras, Sensitivity analysis for atmospheric chemistry models via automatic differenciation, *Atmos. Environ.*, *31*, 475-489, 1997.

[8] P. Courtier, O. Talagrand, *Variational assimilation of meteorological observations with the adjoint vorticity equation. II: Numerical results*, Quarterly Journal of Royal Meteorological Society, Vol.113, pp.1329-1347, 1987

[9] P. Courtier, O. Talagrand, *Variational assimilation of meteorological observations with the direct and adjoint shallow-water equations*, Tellus, Vol.42A, pp.531-549, 1990

[10] R. Daley, *Atmospheric Data assimilation*, Cambridge University Press, 1996

[11] De More W.B., S.P. Sander, D.M. Golden, R.F. Hampson, M.J. Kurylo, C. J. Howard, A.R. Ravishankara, C.E. Kolb, and M.J. Molina, 1994: Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modelling, Evaluation 11, JPL publication 94, 26, Jet propulsion Laboratory, Pasadena.

[12] Elbern, H., H. Schmidt and A. Ebel, Variational data assimilation for tropospheric chemistry modeling, *J Geophys. Res.*, *102*, 15,967-15,985, 1997.

[13] H. Elbern, H. Schmidt, A. Ebel, *Variational data assimilation for tropospheric chemistry modeling*, Journal of Geophysical Research, Vol.102, n^{o}D13, pp.15967-15985, 1997

[14] Elbern, H. and H. Schmidt, A four-dimensional variational chemistry data assimilation scheme for Eulerian chemistry transport modeling, *J Geophys. Res. 104*, 18,583-18,598, 1999.

[15] Filiberti M.A, F. Rabier, J.N Thépault, L. Eymard and P. Courtier, 'Four dimensional variational assimilation of SSM/I precipitable water content data', *Q.J.R Meteorol. Soc.*, *124*, 1743-1770, 1998.

[16] Gao D., W.R Stockwell, and J.B. Milford, First order sensitivity and uncertainty analysis for a regional-scale gas-phase chemical mechanism, *J Geophys. Res.*, *100D*, 23,153-23,166, 1995.

[17] Garratt J.R, and R.A. Pielke, 1989, 'On the sensitivity of mesoscale models to surface-layer parameterization constants', *Boundary Layer Meteorology*, **48**, 377-387

[18] Generation of European Emission Data for Episodes (GENEMIS) project, EUROTRAC Annual report 1993, part 5, EUROTRAC Int. Sci. Secretariat, Garmish-Partenkirchen, Germany, 1994

[19] Guenther A.B, P.R Zimmermann, P.C Harley, R.K Monson, and R. Fall, 'Isoprene and monoterpene, model evaluation and sensitivity

analysis', *J Geophys. Res.*, *98*, 12,609-12,617, 1993.

[20] Hall, M. C. G., D. G. Cacuci, and M. E. Schlesinger, Sensitivity analysis of a radiative-convective model by the adjoint method, *J. Atmos. Sci., 39*, 2038-205, 19820.

[21] Honoré C., R. Vautard and M. Beekmann, Low and high NO_x chemical regimes in an urban environment, paper presented at Air Pollution modeling and Simulation Conference, Champs sur Marne, France 1998.

[22] Hourdin F., F. Couvreux, L. Menut, 2000, 'Parameterization of the dry convective boundary layer based on a mass flux representation of thermals' *Journal of Atmospheric Sciences* (submitted)

[23] Hov O., F. Stordal, and A. Eliassen, 1985: Photochemical oxidant control strategies in Europe: A 19 days case study using a lagrangian model with chemistry, NILU TR5/95.

[24] Isaksen I.S.A, K.H. Mitbo, J. Sunde and P.J. Crutzen, A simplified method to include molecular scattering and reflexion in calculations of photon fluxes and photodissociation rates, *Geophys. Norv.*, *31*, 11-26, 1977

[25] Jin S. and K. Demerjian, A photochemical box model for urban air quality study, *Atmos. Environ.*, *27B*, 371-387, 1993

[26] Jonson J.E and I.S.A Isaksen, Tropospheric ozone chemistry: The impact of cloud chemistry, *J. Atmos. Chem.*, *16*, 99-122, 1991.

[27] Kleinman, L.I., Seasonal dependence of boundary layer peroxide concentration: the low and high NOx regimes, *J Geophys. Res.*, *96*, 20,721-20,733, 1991

[28] Kleinman, L.I., Low and high NOx tropospheric chemistry, *J Geophys. Res. 99*, 16,831-16,838, 1994.

[29] Lanser D. and J.G Verwer, Analysis of operator splitting for advection - diffusion - reaction problems, paper presented at Air Pollution modeling and Simulation Conference, Champs sur Marne, France, 1998.

[30] Lattuati, M., 1997: Impact des émissions Européennes sur le bilan de l'ozone troposphérique à l'interface de l'Europe et de l'Atlantique Nord: apport de la modélisation lagrangienne et des mesures en altitude, thèse de doctorat, Université Paris 6.

[31] Lewis J.H and J.C Derber, The use of adjoint equations to solve variational adjustment problem with advective constraint, *Tellus*, *37A*, 309-322, 1985.

[32] F.X Le Dimet, O. Talagrand, *Variational algorithms for analysis and assimilation of meteorological observations: Theoritical aspects*, Tellus, Vol.38A, 97-110, 1986

[33] Lehning M., H. Richner, G.L. Kok, B.Neininger, 1998, 'Vertical exchange and regional budgets of air pollutants over densely populated areas', *Atmospheric Environment*, **32**, 1353-1363.

[34] Li Z. and I.M. Navon, Adjoint sensitivity of the Earth's radiation budget in the NCEP medium-range forecasting model, *J Geophys. Res.*, *103*, 3801-3814, 1998.

[35] Lurman F.W., A.C. Lloyd, and R. Atkinson, 1986: A chemical mechanism for use in long range transport / acid deposition computer modelling, J. Geophys. Res 91, 10905-10936.

[36] Marchuk G.I, Numerical Methods in Weather Predictions, chap. 5, 277 pp., Academic San Diego, Calif., 1974.

[37] Middleton P., W.R. Stockwell and W.P. Carter, Aggregation and analysis of volatile organic compound emissions for regional modeling, *Atmos. Environ.*, *24*, 1107-1133, 1990

[38] Menut L., R.Vautard, M.Beekmann and C.Honoré, 2000, 'Sensitivity of Photochemical Pollution using the Adjoint of a Simplified Chemistry-Transport Model', *Journal of Geophysical Research*, **105**, D12, 15,379-15,402.

[39] Menut L., R. Vautard, C. Flamant, P. Chazette, D. Martin, G. Duverneuil, S. Alfaro, J. Fochesatto, M. André, M. Beekmann, P. H. Flamant, D. Gombert, D. Guédalia, B. Lossec, G. Mégie, M. Sicard, P. Perros, R. Rosset, G. Toupance, 1999, 'Atmospheric pollution over the Paris area: The ESQUIF project', *Annales Geophysicae* (under revision).

[40] Pielke R.A., M.Uliasz, 1998, 'Use of meteorological models as input to regional and mesoscale air quality models - Limitations and strengths', *Atmospheric Environment*, **32**, 1455-1466.

[41] Raaber W.H. and G.K. Moortgat, Photooxidation of selected carbonyl compounds in air: methyl ethyl ketone, methyl vinyl ketone, methacrolein and methyl glyoxal, in *Adv. Ser. Phys. Chem. Progress and Problems in Atmospheric Chemistry*, vol. 3, edited by J.R. Barker, pp. 318-373, World Sci., Singapore, 1996.

[42] Rabier F., P. Courtier and O. Talagrand, An application of adjoint models to sensitivity analysis, *Beitr. Phys. Atmosph., 65*, pp. 177-192, 1992.

[43] Sallès J, J. Janischewski, A. Jaecker-Voirol, and B. Martin, Mobile source emissions inventory model: Application to the Paris area, *Atmos. Environ., 30*, 1965-1975, 1996

[44] Sandu A., J.G. Verwer, J.G. Blom, E.J. Spee, and G.R. Carmichael, 1997,: Benchmarking Stiff ODE Solvers for Atmospheric Chemistry Problems II: Rosenbrock Solvers, *Atmospheric Environment*, Vol. 31, pp. 3459-3472.

[45] Y. Sasaki, *Some basic formalisms in numerical variational analysis*, Monthly Weather Review, Vol.98, n^{o}12, pp.875-883, 1970

[46] Seefeld S., and W.R. Stockwell, First-order sensitivity of models with time-dependent parameters: An application to PAN and ozone, *Atmos. Environ., 33*, 2941-2953, 1999.

[47] Sillman, S., J.A. Logan, and S.C. Wofsy, The sensitivity of ozone to nitrogen oxides and hydrocarbons in regional ozone episodes, *J Geophys. Res., 95*, 1837-1851, 1990

[48] Sillman, S., New developments in understanding the relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban atmospheres, *Adv. Ser. Phys. Chem.*, pp. 145-171, World Sci., Singapore, 1995

[49] Sillman, S., The relation between ozone NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments, *Atmospheric Environment, 33*, 1821-1845, 1999.

[50] Simpson D., Y. Andersson-Skold and M.E Jenkin, 'Updating the chemical scheme for the EMEP MSC-W model: Current status', Rep. *EMEP MSC-W Note 2/93*, Norw. Meteorol. Insti, Oslo, 1993.

[51] Staffelbach T. A., J.J. Orlando, G.S. Tyndall, and J.G. Calvert, The UV-visible absorption spectrum and photolysis quantum yields of methylglyoxal, *J. Geophys. Res., 100*, 14,189-14,198, 1995

[52] Stockwell W.R., P. Middleton, and J.S. Chang, 1990: The second generation Regional acid Deposition Model chemical mechanism for regional air quality modeling, J. Geophys. Res 95, 16343-16367.

[53] Stockwell W.R, A homogeneous gas phase mechanism for use in a regional acid deposition model, *Atmos. Environ., 20*, 1615-1632, 1986

[54] Talagrand O. and P. Courtier, Variational assimilation of meteorological observations with the adjoint vorticity equation, I, Theory, *Qt. J. R. Meteorol. Soc., 113*, 1311-1328, 1987

[55] O. Talagrand, *assimilation of Observations, an Introduction*, Journal of the Meteorological Society of Japan, Vol.75, n^{o}1B, pp.191-209, 1997

[56] Tulet P., A. Maalej, V. Crassier and R. Rosset, 1999, 'An episode of photooxidant plume pollution over the Paris region', *Atmospheric Environment*, **33**, 1651-1662.

[57] Troen, I., and L. Mahrt, 1986: A simple model of the atmospheric boundary layer; sensitivity to surface evaporation. Boundary-Layer Meteorology, 37, 129-148.

[58] Van Loon M., Numerical smog production I: The physical and chemical model, *CWI Rep. NM-R9411*, Amsterdam, The Netherlands, 1994

[59] Vautard, R., M. Beekmann, I. Deleuze, and C. Honoré, La pollution photochimique en région parisienne simulée par le modèle CHIMERE et l'influence du transport régional d'ozone, internal report, Laboratoire de Météorologie Dynamique, 24 rue Lhomond 75231 Paris Cedex 05, France, 1997.

[60] Vautard R., M. Beekmann, L. Menut, and M. Lattuati,'Adjoint Applications in Atmospheric Chemistry: Inverse Modeling, assimilation and Sensitivity', paper presented at Air Pollution modeling and Simulation Conference, Champs sur Marne, France, 1998.

[61] Vautard R., M. Beekmann, J. Roux, D. Gombert, 2000, 'Validation of a deterministic forecasting system for the ozone concentrations over the Paris area', submitted to *Atmospheric Environment.*

[62] Verwer J.G, J.G. Blom and W. Hundsdorfer, 1996: An Implicit-Explicit Approach for Atmospheric Transport-Chemistry Problems, *Applied Numerical Mathematics* Vol. 20, pp. 191-209.

[63] Verwer J.G and J.G. Blom, 1996: On the Coupled Solution of Diffusion and Chemistry in Air Pollution Models, *Proceedings of the Third International Congress on Industrial and Applied Mathematics* (ICIAM/GAMM 95), ZAMM, Issue 4: Applied Sciences, especially Mechanics (Minisymposia), eds. Edwin Kreuzer / Oskar Mahrenholtz, Akademie Verlag, pp. 454-457

[64] Verwer J.G, J.G. Blom, M. van Loon and E.J. Spee, 1996: A Comparison of Stiff ODE Solvers for Atmospheric Chemistry Problems, *Atmospheric Environment* Vol. 30, pp. 49-58.

[65] Volz-Thomas A., *et al.*, 'Photochemical ozone production rates at different TOR sites', *in Transport and Chemical Transformations of Pollutants in the Troposphere*, *6*, Tropospheric Ozone Research, Edited by O. Hov, pp. 95-110, Springer-Verlag, Berlin, 1997.

Annexe A

Le mécanisme chimique MoCA2.0

Dans cette Annexe, nous présentons le mécanisme chimique complet, ainsi que les taux de photolyse utilisés par le mécanisme.

A.1 Correspondance espèces modèles / espèces vraies

Nom de l'espèce	Espèce modèle MoCA	Masse Molaire	Fraction massique MoCA	Espèce modèle Napap	Fraction massique Napap
butane	ALKANE1	58	0.589	VOC4	0.589
isobutane	ALKANE1	58	0.387	VOC4	0.387
pentane	ALKANE2	72	0.225	VOC5	0.225
isopentane	ALKANE2	72	0.373	VOC5	0.373
2,2dimethylpropane	ALKANE1	72	0.000	VOC4	0.000
hexane	ALKANE2	86	0.148	VOC5	0.148
2methylpentane	ALKANE2	86	0.128	VOC5	0.128
3methylpentane	ALKANE2	86	0.087	VOC5	0.087
2,2dimethylbutane	ALKANE1	86	0.024	VOC4	0.024
2,3dimethylbutane	ALKANE2	86	0.039	VOC5	0.039
heptane	ALKANE3	100	0.038	VOC6	0.038
2methylhexane	ALKANE3	100	0.060	VOC6	0.060
3methylhexane	ALKANE3	100	0.052	VOC6	0.052
2,2dimethylpentane	ALKANE1	100	0.000	VOC4	0.000
2,3dimethylpentane	ALKANE3	100	0.000	VOC6	0.000
2,4dimethylpentane	ALKANE3	100	0.000	VOC6	0.000
2,2,3trimethylbutane	ALKANE2	100	0.000	VOC5	0.000
octane	ALKANE3	114	0.032	VOC6	0.032
2methylheptane	ALKANE3	114	0.089	VOC6	0.089
3methylheptane	ALKANE3	114	0.090	VOC6	0.090
2,2dimethylhexane	ALKANE2	114	0.000	VOC5	0.000
2,3dimethylhexane	ALKANE3	114	0.000	VOC6	0.000
3,3dimethylhexane	ALKANE2	114	0.000	VOC5	0.000
3,4dimethylhexane	ALKANE3	114	0.000	VOC6	0.000
2,2,3trimethylpentane	ALKANE2	114	0.000	VOC5	0.000
2,2,4trimethylpentane	ALKANE2	114	0.000	VOC5	0.000
2,3,4trimethylpentane	ALKANE3	114	0.000	VOC6	0.000
2,2,3,3tetramethylbutane	ALKANE1	114	0.000	VOC4	0.000
nonane	ALKANE3	128	0.120	VOC6	0.120
2methyloctane	ALKANE3	128	0.136	VOC6	0.136
decane	ALKANE3	142	0.121	VOC6	0.121
2methylnonane	ALKANE3	142	0.126	VOC6	0.126
undecane	ALKANE3	156	0.136	VOC6	0.136
dodecane	ALKANE4	170	1	VOC7	1

TAB. A.1: *Les classes MoCA alcanes*

Nom de l'espèce	Espèce modèle MoCA	Masse Molaire	Fraction massique MoCA	Espèce modèle Napap	Fraction massique Napap
1butene	ALKENE3	56	0.371	VOC11	0.371
2butene	ALKENE4	56	0.602	VOC12	0.602
1pentene	ALKENE3	70	0.240	VOC11	0.240
2pentene	ALKENE4	70	0.398	VOC12	0.398
isobutene	ALKENE3	56	0.094	VOC11	0.094
2methyl1butene	ALKENE3	70	0.124	VOC11	0.124
3methyl1butene	ALKENE3	70	0.171	VOC11	0.171
2methyl2butene	ALKENE4	70	0.000	VOC12	0.000
1hexene	ALKENE3	84	0.000	VOC11	0.000
heptene	ALKENE4	98	0.000	VOC12	0.000
octene	ALKENE4	112	0.000	VOC12	0.000
benzene	BENZ	78	1	VOC14	1
toluene	AROMATIC1	92	0.757	VOC15	0.757
mxylene	AROMATIC2	106	0.233	VOC16	0.233
oxylene	AROMATIC2	106	0.201	VOC16	0.201
pxylene	AROMATIC2	106	0.232	VOC16	0.232
ethylbenzene	AROMATIC1	106	0.144	VOC15	0.144
npropylbenzene	AROMATIC1	120	0.054	VOC15	0.054
isopropylbenzene	AROMATIC1	120	0.045	VOC15	0.045
123trimethylbenzene	AROMATIC2	120	0.041	VOC16	0.041
124trimethylbenzene	AROMATIC2	120	0.094	VOC16	0.094
135trimethylbenzene	AROMATIC2	120	0.046	VOC16	0.046
oethyltoluene	AROMATIC2	120	0.043	VOC16	0.043
methyltoluene	AROMATIC2	120	0.055	VOC16	0.055
pethyltoluene	AROMATIC2	120	0.055	VOC16	0.055

TAB. A.2: *Les classes MoCA alcènes et aromatiques*

	Mécanisme MoCA 2.0 (1)		
1	NO+O3	→	NO2
2	NO2+O3	→	NO3
3	O3+OH	→	HO2
4	O3+HO2	→	OH
5	NO+NO3	→	2×NO2
6	NO+HO2	→	NO2+OH
7	NO2+NO3	→	NO+NO2
8	OH+HO2	→	nothing
9	OH+H2O2	→	HO2
10	OH+HNO3	→	NO
11	HO2+HO2	→	H2O2
12	HO2+HO2+M	→	H2O2
13	HO2+HO2+H2O	→	H2O2
14	MHO2+HO2+H2O+	→	H2O2
15	NO3+HO2	→	HNO3
16	NO3+HO2	→	OH+NO2
17	NO+NO+M	→	2×NO2
18	OH+HNO4	→	NO2
19	OH+CO	→	HO2
20	OH+CO+M	→	HO2
21	N2O5+H2O	→	2×HNO3
22	O3OLSB+H2O	→	nothing
23	C_RO2+NO	→	NO
24	C_RO2+HO2	→	HO2
25	C_RO2+C_RO2	→	nothing
26	C_RO2+C_RCO3	→	nothing
27	C_RCO3+NO	→	NO
28	C_RCO3+HO2	→	HO2
29	C_RCO3+C_RCO3	→	nothing
30	O_RO2+NO	→	NO2+HO2
31	O_RO2+HO2	→	ROOH
32	O_RO2+C_RO2	→	C_RO2+0.5×HO2
33	O_RO2+C_RCO3	→	C_RCO3+0.5×HO2
34	O_RONO2+NO	→	RONO2
35	O_RONO2+HO2	→	ROOH
36	O_RONO2+C_RO2	→	C_RO2+0.5×HO2
37	O_RONO2+C_RCO3	→	C_RCO3+0.5×HO2
38	O_R2O2+NO	→	NO2+O_RO2+C_RO2
39	O_R2O2+HO2	→	ROOH
40	O_R2O2+C_RO2	→	0.5×O_RO2+1.5×C_RO2
41	O_R2O2+C_RCO3	→	0.5×O_RO2+0.5×C_RO2+C_RCO3
42	O_R3O2+NO	→	NO2+O_R2O2+C_RO2
43	O_R3O2+HO2	→	ROOH
44	O_R3O2+C_RO2	→	0.5×O_R2O2+1.5×C_RO2
45	O_R3O2+C_RCO3	→	0.5×O_R2O2+0.5×C_RO2+C_RCO3
46	O_RO2NP+NO	→	NPHE
47	O_RO2NP+HO2	→	ROOH
48	O_RO2NP+C_RO2	→	C_RO2+0.5×HO2
49	O_RO2NP+C_RCO3	→	C_RCO3+HO2

TAB. A.3: *Mécanisme MoCA (1)*

Mécanisme MoCA 2.0 (2)			
50	O_RO2RCO3+NO	→	NO2
51	O_RO2RCO3+HO2	→	ROOH+×
52	O_RO2RCO3+C_RO2	→	C_RO2+×
53	O_RO2RCO3+C_RCO3	→	0.5×C_RCO3+×
54	O_NONO2+NO	→	NO2
55	O_NONO2+HO2	→	ROOH
56	O_NONO2+C_RO2	→	C_RO2
57	O_NONO2+C_RCO3	→	C_RCO3
58	O_RISONO2+NO	→	ISNIT
59	O_RISONO2+HO2	→	ROOH
60	O_RISONO2+C_RO2	→	C_RO2+0.5×HO2
61	O_RISONO2+C_RCO3	→	C_RCO3+0.5×HO2
62	OH+HCHO	→	HO2+CO
63	OH+CH3CHO	→	CH3COO2+C_RCO3
64	CH3COO2+NO	→	C_RO2NO2+HCHO+O_RO2
65	HO2+CH3COO2	→	0.3×O3+0.7×RCO3H
66	CH3COO2+C_RO2	→	1.5×C_RO20.5×HCHO+0.5×O_RO2+0.5×RCOOH
67	CH3COO2+C_RCO3	→	C_RCO3HCHO+O_RO2+C_RO2
68	C2H5CHO+OH	→	C2H5COO2+C_RCO3
69	C2H5COO2+NO	→	O_RO2NO2+CH3CHO+C_RO2
70	C2H5COO2+HO2	→	0.3×O3+0.7×RCO3H
71	C2H5COO2+C_RO2	→	0.5×RCOOH0.5×CH3CHO+1.5×C_RO2+0.5×O_RO2
72	C2H5COO2+C_RCO3	→	C_RCO3CH3CHO+C_RO2+O_RO2
73	C2H5COO2+NO2	→	PPN+×
74	PPN	→	C2H5COO2+NO2+C_RCO3
75	CH2OHCHO+OH	→	CH2OHCOO2+C_RCO3
76	CH2OHCOO2+NO	→	NO2+HCHO+HO2
77	CH2OHCOO2+HO2	→	0.3×O3+0.7×RCO3H
78	CH2OHCOO2+C_RO2	→	C_RO20.5×HCHO+0.5×HO2+0.5×RCOOH
79	CH2OHCOO2+C_RCO3	→	HCHO+HO2+C_RCO3
80	MACR+OH	→	0.076×HCHO+0.5×MACRO3+0.5×C_RCO3 +0.025×O_RISONO2+0.475×O_RO2+0.5×C_RO2+ 0.399×CH3COCH2OH+0.399×CO+0.076×MGLYOX
81	MACRO3+NO	→	C_RO2NO2+IALD1+O_RO2
82	MACRO3+HO2	→	0.3×O3+0.7×RCO3H+IALD1
83	MACRO3+C_RO2	→	0.5×IALD1+0.5×O_RO2+1.5×C_RO2
84	MACRO3+C_RCO3	→	C_RCO3IALD1+O_RO2+C_RO2
85	MACRO3+NO2	→	MACRPAN+×
86	MACRPAN	→	MACRO3+NO2+C_RCO3
87	MACR+O3	→	0.24×O3OLSB+0.24×RCOOH+0.2×CO+0.275×HO2 +0.215×OH0.8×MGLYOX+0.7×HCHO+0.2×O3
88	IALD1+OH	→	0.326×CH3COCH2OH+0.106×CH2OHCHO+0.233×MGLYOX+ 0.15×HO2+0.405×O_RO2+0.035×O_RISONO2 +0.44×C_RO2+0.41×C_RCO30.410×MACRO3 +0.012×CO+0.075×GLYOX
89	IALD1+O3	→	0.29×O3OLSB+0.29×RCOOH+0.28×CH2OHCHO+ 0.3×O3+0.2×GLYOX+0.2×CH3COCH2OH +0.6×MGLYOX+0.1×OH+0.12×HCHO

TAB. A.4: *Mécanisme MoCA (2)*

Mécanisme MoCA 2.0 (3)			
90	OH+ACET	→	0.8×O_RO2+0.8×MGLYOX+0.2×C_RCO3+C_RO20.2×HCHO +0.2×CH3COO2+0.2×O_RO2RCO3
91	CH3COCH2OH+OH	→	MGLYOX+HO2
92	OH+MEK	→	0.5×C_RCO3+0.5×MEK1+C_RO20.5×CH3CHO+0.5×CH3COO2 +0.5×O_RO2RCO3
93	MEK1+NO	→	C_RCO3+O_RO2RCO3+C_RO2NO2+HCHO+C2H5COO2
94	MEK1+HO2	→	ROOH
95	MEK1+C_RO2	→	0.5×O_RO2RCO3+1.5×C_RO20.5×HCHO +0.5×C2H5COO2+0.5×C_RCO3
96	MEK1+C_RCO3	→	0.5×O_RO2RCO3+1.5×C_RCO30.5×HCHO +0.5×C2H5COO2+0.5×C_RO2
97	MVK+OH	→	0.684×CH3COO2+0.050×O_RISONO2 +0.684×O_RO2RCO3+0.266×O_RO2+C_RO2+0.684×C_RCO3 +0.266×MGLYOX+0.266×HCHO+0.684×CH3COCH2OH
98	MVK+O3	→	0.18×O3OLSB+0.18×RCOOH+0.05×CO +0.06×HO2+0.04×CH3CHO+0.08×OH +0.82×MGLYOX+0.8×HCHO+0.2×O3
99	OH+CRESOL	→	C_RO20.15×O_RO2NP+0.2×MGLYOX+0.85×O_RO2
100	NO3+CRESOL	→	HNO3+PHO
101	OH+PHENOL	→	C_RO20.15×O_RO2NP+0.2×GLYOX+0.85×O_RO2
102	NO3+PHENOL	→	HNO3+PHO
103	BENZAL+OH	→	BENCO3+C_RCO3
104	BENCO3+NO	→	NO2+PHO2
105	BENCO3+HO2	→	0.3×O3+0.7×RCO3H
106	BENCO3+C_RO2	→	0.5×PHO2+0.5×RCOOH+C_RO2
107	BENCO3+C_RCO3	→	PHO2+C_RCO3
108	BENCO3+NO2	→	PBZN+×
109	PBZN	→	BENCO3+NO2+C_RCO3
110	PHO2+NO	→	PHO+NO2
111	PHO2+HO2	→	ROOH
112	PHO+NO2	→	NPHE
113	PHO+HO2	→	PHENOL
114	PHO	→	PHENOL
115	NPHE+NO3	→	HNO3+BZNO2O
116	BZNO2O+NO2	→	nothing
117	BZNO2O+HO2	→	NPHE
118	BZNO2O	→	NPHE
119	ARX1+OH	→	CHOCOO2+C_RCO3
120	ARX2+OH	→	C2H5COO2+C_RCO3
121	GLYOX+OH	→	0.4×C_RCO31.2×CO+0.6×HO2+0.4×CHOCOO2
122	CHOCOO2+NO	→	NO2+CO+HO2
123	CHOCOO2+HO2	→	0.3×O3+0.7×RCO3H
124	CHOCOO2+C_RO2	→	C_RO20.5×CO+0.5×HO2+0.5×RCOOH
125	CHOCOO2+C_RCO3	→	CO+HO2+C_RCO3
126	MGLYOX+OH	→	CH3COO2+CO+C_RCO3
127	O3OLSB+SO2	→	H2SO4
128	ROOH+OH	→	OH
129	ROOH+OH	→	O_RO2+C_RO2

TAB. A.5: *Mécanisme MoCA (3)*

Mécanisme MoCA 2.0 (4)			
130	RCO3H+OH	→	CH3COO2+C_RCO3
131	RONO2+OH	→	0.48×CH3CHO+0.16×HCHO+1.39×O_NONO2+1.39×C_RO2NO2 +0.155×MEK+1.05×C2H5CHO
132	ISNIT+OH	→	0.95×CH3COCH2OH+0.95×O_NONO2+C_RO2 +0.05×O_RISONO2+0.95×NO2+0.95×CH2OHCHO
133	ISNIT+O3	→	0.5×IALD1+0.5×ISNIT +0.5×NO20.2×O3+0.08×OH+0.5×HCHO
134	OH+CH4	→	HCHO+O_RO2+C_RO2
135	OH+C2H6	→	CH3CHO+O_RO2+C_RO2
136	C3H8+OH	→	a4×ACET+a5×MEK+a6×O_RO2+a7×O_R2O2+a8×O_R3O2 +a9×O_RONO2+C_RO2a1×HCHO+a2×CH3CHO+a3×C2H5CHO
137	ALKANE1+OH	→	a4×ACET+a5×MEK+a6×O_RO2+a7×O_R2O2+a8×O_R3O2 +a9×O_RONO2+C_RO2a1×HCHO+a2×CH3CHO+a3×C2H5CHO
138	ALKANE2+OH	→	a4×ACET+a5×MEK+a6×O_RO2+a7×O_R2O2+a8×O_R3O2 +a9×O_RONO2+C_RO2a1×HCHO+a2×CH3CHO+a3×C2H5CHO
139	ALKANE3+OH	→	a4×ACET+a5×MEK+a6×O_RO2+a7×O_R2O2+a8×O_R3O2 +a9×O_RONO2+C_RO2a1×HCHO+a2×CH3CHO+a3×C2H5CHO
140	ALKANE4+OH	→	a4×ACET+a5×MEK+a6×O_RO2+a7×O_R2O2+a8×O_R3O2 +a9×O_RONO2+C_RO2a1×HCHO+a2×CH3CHO+a3×C2H5CHO
141	OH+BENZ	→	0.236×PHENOL+0.207×GLYOX+0.490×ARX10.764×O_RO2 +0.764×C_RO2+0.236×HO2
142	AROMATIC1+OH	→	a4×MGLYOX+a5×ARX2+a6×HO2+a7×O_RO2+a8×O_RONO2 +a9×C_RO2a1×BENZAL+a2×CRESOL+a3×GLYOX
143	AROMATIC2+OH	→	a4×MGLYOX+a5×ARX2+a6×HO2+a7×O_RO2+a8×O_RONO2 +a9×C_RO2a1×BENZAL+a2×CRESOL+a3×GLYOX
144	C2H4+OH	→	C_RO2a1×HCHO+a2×CH2OHCHO+O_RO2
145	OH+C3H6	→	C_RO2CH3CHO+HCHO+O_RO2
146	ALKENE3+OH	→	a4×ACET+a5×MEK+a6×O_RO2+a7×O_RONO2+C_RO2 +a1×HCHO+a2×CH3CHO+a3×C2H5CHO
147	ALKENE4+OH	→	a4×ACET+a5×MEK+a6×O_RO2+a7×O_RONO2+C_RO2 +a1×HCHO+a2×CH3CHO+a3×C2H5CHO
148	C2H4+O3	→	0.44×CO+0.12×HO2HCHO+0.37×O3OLSB+0.37×RCOOH
149	O3+C3H6	→	0.225×RCOOH+0.28×HO2+0.4×CO+0.31×O_RO2 +0.31×C_RO2+0.07×CH4+0.15×OH +0.82×HCHO+0.5×CH3CHO+0.225×O3OLSB

TAB. A.6: *Mécanisme MoCA (4)*

Mécanisme MoCA 2.0 (5)			
150	ALKENE3+O3	→	a17×O_RO2RCO3+a4×ACET+a18×C_RO2a5×MEK+a6×O3OLSB +a7×MGLYOX+a8×RCOOH+a9×CH3COO2+a10×MEK1 +a11×CH4+a12×C2H6+a13×CO+a14×HO2 +a1×HCHO+a15×OH+a2×CH3CHO+a16×O_RO2+a3×C2H5CHO
151	ALKENE4+O3	→	a17×O_RO2RCO3+a4×ACET+a18×C_RO2a5×MEK+a6×O3OLSB +a7×MGLYOX+a8×RCOOH+a9×CH3COO2+a10×MEK1 +a11×CH4+a12×C2H6+a13×CO+a14×HO2 +a1×HCHO+a15×OH+a2×CH3CHO+a16×O_RO2+a3×C2H5CHO
152	C2H4+NO3	→	C_RO22.0×HCHO+NO2+O_NONO2
153	C3H6+NO3	→	O_NONO2+C_RO2HCHO+CH3CHO+NO2
154	ALKENE3+NO3	→	a4×ACET+a5×MEK+a6×NO2+a7×O_NONO2 +a8×C_RO2a1×HCHO+a2×CH3CHO+a3×C2H5CHO
155	ALKENE4+NO3	→	a4×ACET+a5×MEK+a6×NO2+a7×O_NONO2 +a8×C_RO2a1×HCHO+a2×CH3CHO+a3×C2H5CHO
156	CH3OH+OH	→	HO2+HCHO
157	C2H5OH+OH	→	CH3CHO+HO2
158	ISOP+OH	→	0.218×IALD1+0.686×HCHO+0.759×O_RO2+0.106×O_R2O2 +0.135×O_RISONO2+0.015×O_NONO2+1.015×C_RO2 +0.253×MACR+0.354×MVK+0.040×ME3FUR
159	ISOP+O3	→	0.55×OH+0.07×C3H6+0.07×O3OLSB+0.07×RCOOH +0.8×HCHO+0.06×HO2+0.05×CO0.67×MACR+0.26×MVK+0.30×O3
160	ISOP+NO3	→	O_NONO2+C_RO2HCHO+C2H5CHO+NO2
161	ME3FUR+OH	→	0.172×CH3COCH2OH +0.125×CH2OHCHO+0.276×MGLYOX+0.15×HO2 +0.478×O_RO2+0.042×O_RISONO2 +0.52×C_RO2HO2+0.14×CO+0.088×GLYOX
162	NO+OH+M	→	HONO
163	NO2+OH+M	→	HNO3
164	NO2+HO2+M	→	HNO4
165	HNO4+M	→	NO2+HO2
166	NO2+NO3+M	→	N2O5
167	N2O5+M	→	NO2+NO3
168	OH+SO2+M	→	HO2+H2SO4
169	CH3COO2+NO2+M	→	PAN+×
170	PAN+M	→	CH3COO2+NO2+C_RCO3
171	CHOCOO2+NO2+M	→	GPAN+×
172	GPAN+M	→	CHOCOO2+NO2+C_RCO3
173	CH2OHCOO2+NO2+M	→	PAN2+×
174	PAN2+M	→	CH2OHCOO2+NO2+C_RCO3
175	C2H2+OH+M	→	0.64×GLYOX +0.64×OH0.36×RCOOH+0.36×CO+0.36×HO2
176	O3	→	2×OH
177	NO2	→	NO+O3
178	H2O2	→	2×OH
179	NO3	→	NO

TAB. A.7: *Mécanisme MoCA (5)*

Mécanisme MoCA 2.0 (6)			
180	NO3	→	NO2+O3
181	HONO	→	NO+OH
182	HNO3	→	NO2+OH
183	HCHO	→	2×HO2+CO
184	HCHO	→	CO
185	CH3CHO	→	HO2+COHCHO+O_RO2+C_RO2
186	CH2OHCHO	→	HCHO+2×HO2+CO
187	C2H5CHO	→	HO2+COCH3CHO+O_RO2+C_RO2
188	ACET	→	CH3COO2+C_RCO3HCHO+O_RO2+C_RO2
189	MEK	→	C_RO2+C_RCO3CH3COO2+CH3CHO+O_RO2
190	GLYOX	→	0.8×HO2+0.45×HCHO+1.55×CO
191	GLYOX	→	0.13×HCHO+1.87×CO
192	MGLYOX	→	C_RCO3CH3COO2+CO+HO2
193	ARX1	→	HO2+CHOCOO2+C_RCO3
194	ARX2	→	C_RCO3HO2+CO+CH3COO2
195	BENZAL	→	nothing
196	ROOH	→	HO2+OH
197	RCO3H	→	OHHCHO+O_RO2+C_RO2
198	RONO2	→	0.503×HO2+0.497×O_RO2
			+0.497×C_RO2NO2+1.315×MEK+0.119×CH3CHO
199	CH3COCH2OH	→	C_RCO3CH3COO2+HCHO+HO2

TAB. A.8: *Mécanisme MoCA (6)*

A.2 Taux de photolyse

Les taux de photolyse dans MoCA 2.0 sont tabulés. Cette tabulation est extraite de la documentation fournie par le LISA. Chaque valeur correspond à un angle zénithal et en fonction de l'heure de la journée, une linéaire est effectuée pour déterminer le coefficient à prendre en compte dans le modèle. Un facteur atténuateur est utilisé, représentatif de la nébulosité fractionnaire, telle que:

$$J(z) = J(z)(1 - C_l.NF)^{C_p}$$

avec NF, la nébulosité fractionnaire (entre 0 et 1), représentative de toutes les couches nuageuses dans la colonne d'atmosphère, au dessus du domaine de simulation. On a les constantes C_l et C_p, ici choisie telle que: C_l=0.75 et C_p=3.4. Le choix de ces constantes est issu de la paramétrisation de [*Van Loon*, 1994]. Dans cette version du modèle, les aérosols urbains ne sont pas pris en compte.

Le taux de photolyse de la première réaction, la photolyse de l'ozone, est un peu différent. La relation appliquée contient un facteur multiplicatif supplémentaire est:

$$\begin{aligned} J(z) &= J(z)\frac{q}{q + d(c_1 exp[70/T] + c_2 exp[110/T])} \\ &\quad \times (1 - C_l.NF)^{C_p} \end{aligned}$$

avec q l'humidité spécifique, d la densité de l'air et T la température.

Les valeurs dépendantes de l'angle zénithal sont reportées, pour chaque réaction, dans le Tableau A.9.

Reaction	90.	80.	78.	70.	60.	50.	40.	30.	20.	10.	0.
O3 → OH	1.00e-10	6.93e-08	4.19e-07	1.68e-06	5.81e-06	1.27e-05	2.09e-05	2.91e-05	3.60e-05	4.04e-05	4.20e-05
NO2 → NO + O3	1.00e-10	5.97e-04	2.13e-03	3.98e-03	6.04e-03	7.62e-03	8.80e-03	9.66e-03	1.02e-02	1.06e-02	1.07e-02
H2O2 → OH	1.00e-10	2.83e-07	1.07e-06	2.30e-06	4.15e-06	5.93e-06	7.46e-06	8.68e-06	9.57e-06	1.01e-05	1.03e-05
NO3 → NO	1.00e-10	1.76e-03	6.33e-03	9.01e-03	1.11e-02	1.25e-02	1.35e-02	1.42e-02	1.47e-02	1.50e-02	1.51e-02
NO3 → NO2 + O3	1.00e-10	3.26e-03	1.17e-02	1.67e-02	2.07e-02	2.32e-02	2.51e-02	2.64e-02	2.73e-02	2.78e-02	2.80e-02
HONO → NO + OH	1.00e-10	1.30e-04	4.48e-04	8.52e-04	1.32e-03	1.69e-03	1.96e-03	2.16e-03	2.30e-03	2.38e-03	2.41e-03
HNO3 → NO2 + OH	1.00e-10	1.06e-08	4.74e-08	1.19e-07	2.54e-07	4.10e-07	5.64e-07	6.97e-07	7.99e-07	8.63e-07	8.85e-07
HCHO → HO2 + CO	1.00e-10	8.43e-07	3.52e-06	8.07e-06	1.54e-05	2.28e-05	2.92e-05	3.44e-05	3.82e-05	4.05e-05	4.13e-05
HCHO → CO	1.00e-10	2.20e-06	7.87e-06	1.60e-05	2.72e-05	3.70e-05	4.49e-05	5.09e-05	5.51e-05	5.75e-05	5.84e-05
CH3CHO → HCHO + O_RO2 + ...	1.00e-10	7.24e-08	3.70e-07	1.01e-06	2.32e-06	3.87e-06	5.39e-06	6.72e-06	7.73e-06	8.36e-06	8.58e-06
CH2OHCHO → HCHO + HO2 + CO	1.00e-10	7.24e-08	3.70e-07	1.01e-06	2.32e-06	3.87e-06	5.39e-06	6.72e-06	7.73e-06	8.36e-06	8.58e-06
C2H5CHO → CH3CHO + O_RO2 + ...	1.00e-10	3.41e-07	1.53e-06	3.83e-06	8.04e-06	1.27e-05	1.72e-05	2.10e-05	2.38e-05	2.56e-05	2.62e-05
ACET → HCHO + O_RO2 + ...	1.00e-10	2.06e-08	9.27e-08	2.29e-07	4.75e-07	7.46e-07	1.00e-06	1.21e-06	1.38e-06	1.47e-06	1.51e-06
MEK → CH3COO2 + CH3CHO + ...	1.00e-10	2.81e-08	1.25e-07	3.09e-07	6.41e-07	1.01e-06	1.35e-06	1.65e-06	1.87e-06	2.00e-06	2.05e-06
GLYOX → HO2 + HCHO + CO	1.00e-10	1.35e-06	5.47e-06	1.23e-05	2.32e-05	3.39e-05	4.33e-05	5.08e-05	5.63e-05	5.96e-05	6.07e-05
GLYOX → HCHO + CO	1.00e-10	4.14e-05	1.66e-04	2.80e-04	3.87e-04	4.60e-04	5.12e-04	5.50e-04	5.75e-04	5.90e-04	5.95e-04
MGLYOX → CH3COO2 + CO + HO2 + C_RCO3	1.00e-10	1.15e-05	4.58e-05	7.89e-05	1.11e-04	1.33e-05	1.50e-05	1.62e-04	1.70e-04	1.75e-04	1.77e-04
ARX1 → HO2 + CHOCOO2 + C_RCO3	1.00e-10	2.84e-06	9.91e-06	1.99e-05	3.30e-05	4.44e-05	5.34e-05	6.03e-05	6.50e-05	6.79e-05	6.88e-05
ARX2 → HO2 + CO + CH3COO2 + C_RCO3	1.00e-10	2.84e-05	9.91e-05	1.99e-04	3.30e-04	4.44e-04	5.34e-04	6.03e-04	6.50e-04	6.79e-04	6.88e-04
BENZAL → nothing	1.00e-10	2.61e-06	9.01e-06	1.75e-05	2.81e-05	3.67e-05	4.34e-05	4.84e-05	5.19e-05	5.39e-05	5.46e-05
ROOH → HO2 + OH	1.00e-10	2.26e-07	8.36e-07	1.76e-06	3.11e-06	4.37e-06	5.44e-06	6.29e-06	6.90e-06	7.26e-06	7.39e-06
RCO3H → HCHO + O_RO2 + C_RO2 + OH	1.00e-10	2.26e-07	8.36e-07	1.76e-06	3.11e-06	4.37e-06	5.44e-06	6.29e-06	6.90e-06	7.26e-06	7.39e-06
RONO2 → NO2 + + MEK + CH3CHO + ...	1.00e-10	6.06e-08	2.70e-07	6.62e-07	1.37e-06	2.14e-06	2.88e-06	3.50e-06	3.97e-06	4.26e-06	4.36e-06
CH3COCH2OH → CH3COO2 + HCHO + ...	1.00e-10	2.06e-08	9.27e-08	2.29e-07	4.75e-07	7.46e-07	1.00e-06	1.21e-06	1.38e-06	1.47e-06	1.51e-06

TAB. A.9: *Tabulation des taux de photolyse en fonction de l'angle zénithal pour MoCA 2.0*

Annexe B

Le modèle CHIMERE de l'IPSL

B.1 Présentation du modèle

CHIMERE est un modèle de chimie-transport et existe sous différentes configurations:

- CHIMERE Urbain: Modele dit de "boites" (voir Figure B.1)
- CHIMERE régional, à maillage cartésien, couvrant un domaine horizontal de l'ordre de 100x100km
- CHIMERE continental, de même struture que CHIMERE régional mais couvrant toute l'Europe de l'Ouest.

La première version a été initialement développée par M.Beekmann et R.Vautard (IPSL), en 1997 pour des études d'impact de la pollution en région Parisienne. Le lecteur pourra se reporter à la publication: *Vautard R., M.Beekmann and L. Menut, 2000, 'Applications of adjoint modelling in atmospheric chemistry: sensitivity and inverse modelling' Environmental Modeling and Sofware (in press).*. Par la suite, les versions à maillage cartésien ont remplacées la version "boites". Actuellement utilisées sous forme de "grid-nesting", les deux modèles "rtégional" et "continental" couplés, sont utilisés quotidiennement pour des expériences de prévision de la pollution en Europe, avec des "zooms" sur de grandes villes. Cette expérience est actuellement en cours et les prévisions sont consultables sur le site internet *http://euler.polytechnique.fr/europollux/*

Dans le cadre de ce contrat, seule la version CHIMERE Boites a été utilisée. Nous limiterons donc notre présentation du modèle à cette version. Avec cette version, les premiers travaux de ce contrat avait permis:

- L'implantation du mécanisme MoCA
- Développement et validation de parties adjointes du modèle
- Etude de sensibilité sur des cas réels de Juillet 1994 et Aout 1997. Ces résultats ont été repris dans l'article:
  Menut L., R.Vautard, M.Beekmann and C.Honor, 2000, 'Sensitivity of Photochemical Pollution using the Adjoint of a Simplified Chemistry-Transport Model', Journal of Geophysical Research - Atmospheres.

B.2 Géométrie

Le modèle CHIMERE simule la concentration moyenne des polluants dans 10 boites représentant l'atmosphère francilienne. La géométrie de ces boites est donnée en figure B.1.

- **Horizontalement**, le domaine est découpé en 5 régions: Paris et la Petite Couronne (PPC), la Seine et Marne (SEM), l'Essonne (ESS), les Yvelines (YVE) et le Val d'Oise (VDO).

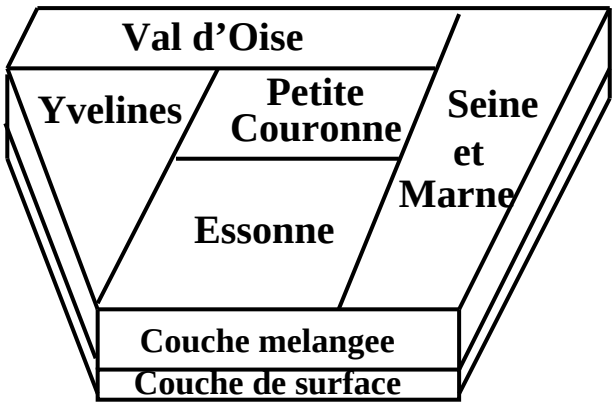


FIG. B.1: *Représentation du domaine de calcul*

  Ce découpage en région correspond à une exploitation optimale des données d'émissions CITEPA (1993), proposées selon cette géographie.
- **Verticalement**, le domaine est divisé en deux couches
  - Une couche de surface dont la hauteur est constante et prescrite par l'utilisateur. On utilise

actuellement une hauteur de 50m pour pouvoir comparer directement les concentrations simulées avec les données AIRPARIF (représentatives des 50 premiers mètres de la troposphère).
- Une couche mélangée dont la hauteur est calculable selon deux principes différents (soit par une fonction dont on prescrit les valeurs, soit directement à partir des données données par le centre Européen).

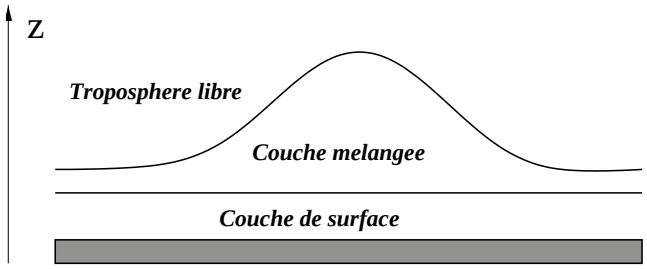


FIG. B.2: *Description verticale du domaine de calcul de CHIMÈRE*

Ce choix de géométrie confère à CHIMÈRE un très faible coût de calcul informatique, ainsi qu'une exploitation au plus juste des données d'émissions. Par contre, ce principe entraîne une hypothèse d'homogénéité des polluants dans chaque boite: on ne peut pas alors considérer dans le calcul de sources très localisées (comme les panaches).

B.3 Le problème de transport et chimie à résoudre

Le modèle CHIMERE résout l'équation de conservation de la masse de chaque espèce chimique, tel que:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla.(cV) = A - B$$

où c est la concentration (exprimée dans le modèle en molécules/cm^3), V est le vent horizontal, A le flux productif (émissions + chimie + mélange vertical) et B le flux destructif (chimie + mélange).
Dans la couche de surface, et pour une boite quelconque, la discrétisation de l'équation (B.3) conduit à l'équation de bilan pour la concentration c d'une espèce chimique dans une boite donnée:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{E}{H} + F_h^+ + F_m^+ + F_c^+ + F_h^- + F_h^- + F_h^-$$

où E représente l'émission surfacique de l'espèce chimique dans la boite, H la hauteur de la couche de surface (50m), et les termes F représentent les flux, avec l'indice h pour les flux horizontaux dus au transport, m pour les flux verticaux dus au mélange vertical avec la couche supérieure et c pour les flux dus aux transformations chimiques. Les indices supérieurs "+" représentent la partie productive des flux et les indices "-" leur partie destructive, de sorte que chaque terme F dans le membre de droite de (B.3) est positif. Dans la couche supérieure, l'évolution mise sous forme de bilan prend une forme légèrement différente:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = F_h^+ + F_e^+ + F_m^+ + F_c^+ + F_h^- + F_e^- + F_m^- + F_c^-$$

Le terme d'émission disparait alors que s'ajoute un terme d'entrainement (dilution) dont l'indice est e. Le mélange concerne donc les échanges avec la couche de surface et les échanges avec la couche libre au dessus.

B.4 Le mécanisme chimique MELCHIOR

Le mécanisme chimique utilisé dans CHIMÈRE (version standard) est MELCHIOR (Modèle d'Etude Lagrangienne de la CHImie de l'Ozone à l'échelle Régionale). Ce mécanisme a été développé au Service d'Aéronomie du CNRS (Lattuati, 1997) à partir du mécanisme de Hov et al. (1985). Les caractéristiques essentielles de ce mécanisme sont:

- ☐ La partie inorganique reste classique en comparaison avec d'autres mécanismes: Sont directement traitées les réactions de l'ozone, des oxydes d'azote, du CO, ainsi que la recombinaison des radicaux OH et HO_2
- ☐ Les composés organiques volatils (COV) de structure et réactivité similaire sont regroupés, et chaque groupe est associé un composé représentatif, dont les propriétés sont sensées refléter la chimie de l'ensemble des constituants regroupés. Ce principe se retrouve dans d'autres mécanismes comme dans les modèles de qualité de l'air ADOM (Lurman et al., 1986) et RADM (Stockwell et al., 1990).
- ☐ Les COV primaires (directement émis) traités par MELCHIOR sont les alcanes méthane, éthane et n-butane, les alcènes éthène, propène et isoprène, l'aromatique o-xylène, mais aussi le butanone, le méthanol et l'éthanol.
- ☐ Les constantes de vitesse ont été réactualisées selon Atkinson (1994) et De More et al. (1994)
- ☐ Seule la chimie en phase gazeuse est traitée. Le piégeage d'espèces solubles peut ici être négligé: on observe généralement de forts vents (et donc pas

d'accumulation des polluants) lorsque l'on a des couches nuageuses basses. Par contre, la nébulosité est prise en compte, agissant de manière très importante sur les fréquences de photolyse.

B.5 Gestion du temps

Au sein d'une simulation, une différence est appliquée entre le traitement des variables "physiques" et celle des variables "chimiques". Les variables physiques prescrites dans le modèle sont supposées constantes durant des périodes de simulation δt_p. Cela s'applique aussi bien au transport des polluants qu'au mélange vertical, à la prise en compte de la température, de l'humidité, de l'angle zénithal. On a donc sur cette période δt_p, des vitesses de réaction chimiques constantes. En revanche, la chimie est résolue avec un pas de temps inférieur δt_c. Le système de réactions chimiques est en effet un système différentiel "raide" (les vitesse de réaction peuvent varier sur des intervalles de temps de 10^{-6}s à plusieurs heures).
Pour les simulations présentées dans ce rapport, nous utilisons les valeurs δt_p=5mn et δt_c=30s.

Comparaison de principes différents

L'une des originalités de CHIMÈRE est son principe de résolution au cours d'un pas de temps physique. Pour illustrer simplement ce processus assez complexe, nous avons représenté, très schématiquement, figure B.3, une comparaison entre un modèle "classique" et CHIMÈRE. Par modèle classique, nous supposons une résolution sous le principe de la séparation des opérateurs[1].
L'équation de transport réactif (B.3) exprime pour chaque processus physique une contribution positive et négative sur la concentration que l'on désire calculer. Nous comparons ici les deux possibilités suivantes :

- Un modèle en séparation des opérateurs va globalement gérer toutes les opérations au cours d'un pas de temps physique δt_p. Pendant ce pas de temps, des algorithmes vont calculer des bilans pour les différents processus physiques : la variation de la concentration dûe au transport, δC(Transport), aux émissions δC(Émissions) etc...La concentration va donc évoluer *au sein d'un pas de temps*. La contribution effective des réactions chimiques est prise en compte au sein d'un pas de temps δt_c (avec $\delta t_c << \delta t_p$). C'est pendant cette boucle que vont être calculés les termes de production et pertes chimiques. On utilise alors des solveurs de systèmes raides comme QSSA, TwoStep, Lsod, Gear. A la sortie de cette boucle sur δt_c, on a donc une valeur de bilan pour la chimie δC(Chimie) à additionner à la valeur de la concentration du pas de temps courant.
- CHIMÈRE utilise un tout autre principe. L'équation (B.3) est considérée *dans son ensemble* pour le calcul d'une nouvelle concentration. Plutôt que de calculer des bilans séparément et de les cumuler les uns aux autres, toutes les parties "production[2]" et "perte[3]" vont être calculées en même temps. Ainsi, au cours d'un pas de temps dit "chimique" δt_c, on calcule, par exemple pour le transport, les contributions positives P(Transport) et négatives L(Transport). La chimie est alors au même niveau que les autres processus. Ce sont globalement toutes les contributions de production et de pertes qui vont être résolues par le solveur.

Avantages et inconvénients

Pour bien comprendre les avantages et inconvénients des deux méthodes, nous devons étudier la question sous deux aspects :

□ **La rigueur de la méthode** : La méthode de séparation des opérateurs est la moins rigoureuse, car on ne traite pas réellement le problème posé. Cette méthode est un artifice de calcul, permettant une modularité des algorithmes. Par exemple : le calcul de Δ C(Advection) (figure B.3) est effectué après Δ C(Déposition). La valeur obtenue n'est pas le reflet exacte de la concentration au temps n, C_n, mais est calculée à partir de la valeur de C_n + Δ C(Émissions) + Δ C(Transport) + Δ C(Diffusion)+ Δ C(Déposition). A supposer qu'a ce pas de temps, on ait une valeur de Δ C(Émissions) ou autre très importante par rapport à celle que l'on calcule Δ C(Advection), le résultat sera forcément différent. Dans ce cas, l'ordre des opérations et les valeurs relatives les unes par rapport aux autres des Δ C sont primordiales.
La méthodologie de CHIMÈRE de résoudre globalement l'équation B.3 donne forcément de meilleurs résultats : l'algorithme de résolution traitant toutes les contributions de productions et pertes en même temps. De plus, la modularité est conservée dans CHIMÈRE pour les différentes contributions.

□ **Le temps de calcul informatique effectif d'un pas de temps** δt_p : Quelles que soient les valeurs de δt_p et δt_c, on peut estimer le nombre d'opérations effectuées dans les deux cas. En notant, N_{QSSA} le

1. operator splitting en anglais

2. Noté P pour producted

3. Noté L pour loss

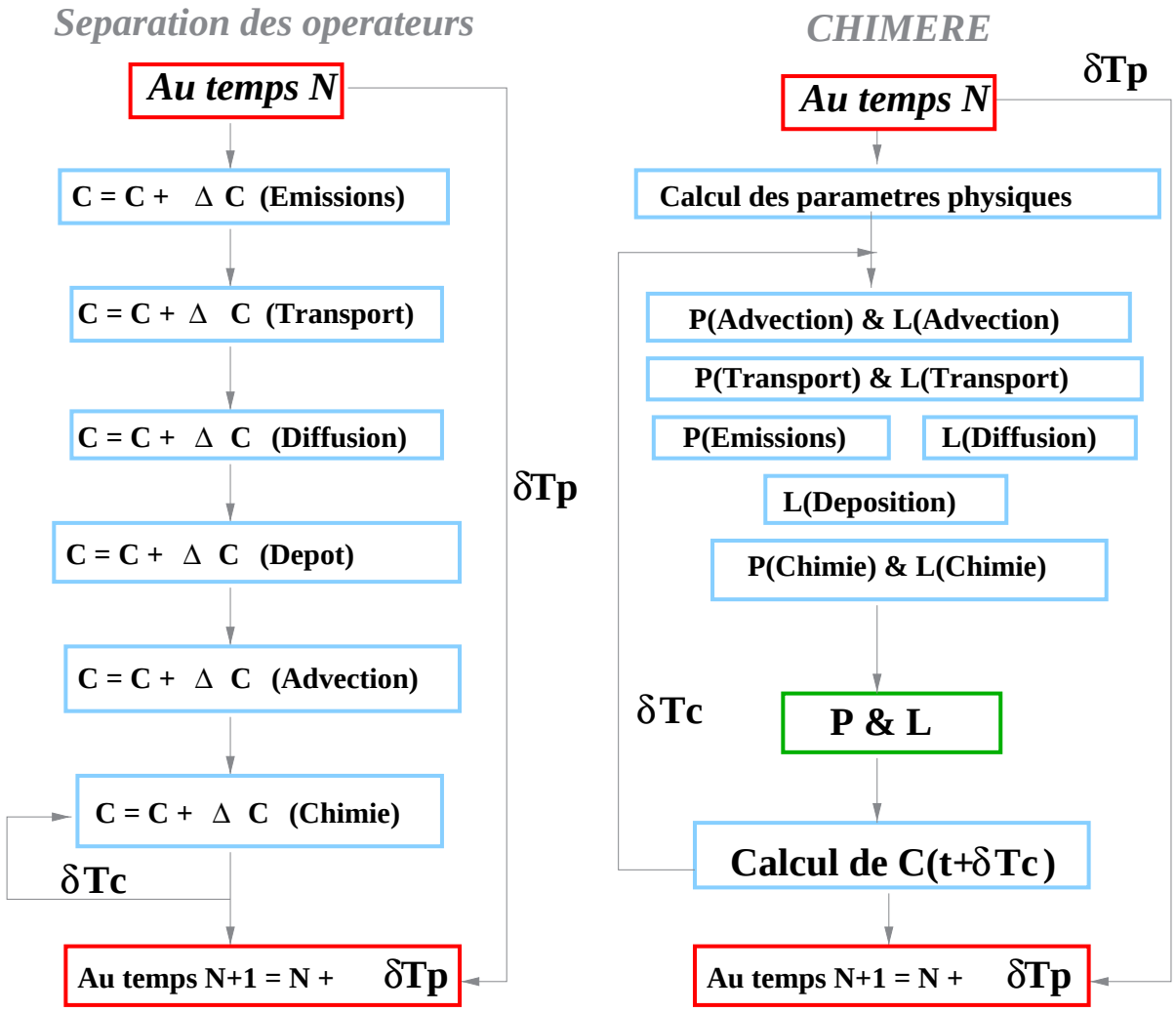


FIG. B.3: *Comparaison entre un modèle de transport-réactif de type "operator-splitting" et le modèle CHIMÈRE*

nombre d'itérations QSSA et $N_T = \delta t_p/\delta t_c$, on aura les temps de calcul suivants:

- Séparation des opérateurs:
  $T = T_{Em} + T_{Tr} + T_{Dif} + T_{Dep} + T_{Adv} + (N_T \times N_{QSSA} \times T_{Chimie})$
- CHIMÈRE:
  $T = N_T \times N_{QSSA} \times (T_{Em} + T_{Tr} + T_{Dif} + T_{Dep} + T_{Adv} + T_{Chimie})$

On voit donc forcément que, quel que soit les valeurs de N_{QSSA} et N_T, le calcul par séparation des opérateurs est théoriquement le plus rapide. Cependant, CHIMÈRE est concu pour effectuer des simulations sur des domaines réduits (10 boites). Même si le temps théorique est plus long, le temps pratique est faible. Ainsi, en mode direct, un mois complet de simulation à 10 boites, avec δt_p=5mn et δt_c=30s est effectué en 2 à 3 minutes. Il est donc plus intéressant de privilégier un mode de calcul plus exact. De plus, le temps de résolution de tous les processus physiques est largement inférieur au temps de résolution des processus chimiques.

B.6 Le transport

Comme nous l'avons vu, la géométrie du modèle n'est pas selon un maillage structuré mais sous forme de boites. Le transport est donc l'advection des polluants d'une boite vers les boites qui lui sont mitoyennes. La prise en compte des concentrations d'une boite vers l'autre dépendra alors simplement de la direction du vent. Les valeurs du vent sont prescrites selon les données du Centre Européen. On ne retient ici que

deux valeurs : une valeur dans la couche de surface et une dans la couche mélangée. Horizontalement, le vent est homogène dans toutes les boites pour chacune des couches.
Pour calculer ce transport, on calcule les flux de quantité de mouvement tel que :

- Pour le flux productif :

$$F_h^+ = \frac{|U|(t)}{S_n}\left(l_{R,n}(t)C^i_{R,p}(t) + \sum_{m=1}^{NB} l_{m,n}(t)C^i_{m,p}(t)\right)$$

- Pour le flux destructif :

$$F_h^- = \frac{|U|(t)}{S_n}\left(l_{n,R}(t) + \sum_{m=1}^{NB} l_{n,m}(t)\right)C^i_{n,p}(t)$$

avec :

- $C^i_{n,p}(t)$ la concentration de l'éspèce i, à l'instant t, dans la boite n et dans la couche p.
- $C^i_{R,p}(t)$ la concentration de l'éspèce i, à l'instant t, d'origine régionale et dans la couche p.
- NB le nombre de boites de la simulation
- S_n la surface de la boite n
- $|U|(t)$ le module du vent à l'instant t

La prise en compte des contributions respectives des composantes u et v du vent se fait via les longueurs $l_{R,n}(t)$ et $l_{m,n}(t)$. On peut appeler ces longueurs des "longueurs efficaces de flux". $l_{m,n}(t)$ représente la longueur efficace de flux entre la boite m et la boite n. Cette longueur est l'intégrale du cosinus de la direction du vent par rapport à la frontière m-n où l'on calcule le flux. Si la valeur trouvée est négative, elle est remplacée par 0 (car c'est alors un flux destructif). Suivant le même principe, $l_{R,n}(t)$ est la définition des longueurs pour les facettes de bord du domaine. La prise en compte des advections synoptiques de polluants sur la région Parisienne est primordiale pour les simulations. On notera dans ce principe, qu'en fonction de la direction du vent, toute concentration dans le domaine qui en sort par advection est considérée comme perdue. Ainsi, la configuration actuelle de CHIMÈRE ne peut prendre en compte des recirculations régionales : pour éliminer ce problème, seule une notion de domaine plus régional est envisageable.

B.7 Advection continentale

A ce jour, trois espèces peuvent être spécifiées en entrée du modèle comme contributions "amont" : le monoxyde de carbone CO (valeur fixée à 100 ppb), le métahne CH_4 (valeur fixée à 1,8 ppm) et l'ozone dont la valeur est donnée en fonction du temps. La non-prise en compte d'autres espèces est parce que :

- Leur temps de vie est largement inférieur à celui de la traversée d'une boite
- Les concentrations urbaines sont probablement très largement supérieures à des concentrations régionales.

B.8 Les émissions

Une valeur d'émission doit être fournie pour chaque polluant intervenant dans le mécanisme chimique et pour chaque boite du domaine. Les émissions ne sont prises en compte que dans la couche de surface sous la forme :

$$F_e^+ = \frac{E}{h_s}$$

avec c la concentration de chaque polluant, E la quantité émise et h_s la hauteur de la couche de surface. Cette valeur doit donc être spécifiée pour la partie surfacique de chacune des boites de simulation. On utilise donc le fichier d'entrée sous la forme :
Heure (24 valeurs), jour de la semaine (3 valeurs : Samedi, Dimanche et autre), mois (12), type de la boite (exemple ppc), valeurs des émissions (avec pour MELCHIOR 16 composés, et pour MoCA 20 composés).

B.9 Entraînement

On cherche ici à estimer la dilution des polluants entre la boite "couche mélangée" et la troposphère libre pendant la période convective. On note C^i_T(t) la concentration de l'éspèce i, à l'instant t, dans la tropohère libre et $C^i_{n,2}$(t) celle dans la couche mélangée (donc ici p=2). On a donc les flux d'entrainement suivants :

$$F^+_{ent} = \frac{1}{\overline{h}}\frac{d\overline{h}}{dt}C^i_T(t)$$

et

$$F^-_{ent} = \frac{1}{\overline{h}}\frac{d\overline{h}}{dt}C^i_{n,2}(t)$$

Les valeurs de ces flux ne sont conservées que lorsque l'on a $d\overline{h}/dt > 0$. En dehors de la période convective, les flux sont nuls et l'on a : C^i_T(t)=$C^i_{R,2}$(t) (avec $C^i_{R,2}$(t) la concentration "amont").

B.10 Le mélange turbulent

Dans cette version boite, le mélange vertical correspond simplement aux échanges entre la boite

représentant la couche de surface et celle représentant la couche mélangée. Le mélange est paramétré directement à partir de valeurs de température potentielle virtuelle : indicateurs de la stabilité atmosphérique verticale. Cette température est calculée à partir des données du Centre Européen, telle que :

$$\theta_v(z) = (1 + 0.61q) .T(z). \left(\frac{P_0}{P(z)}\right)^{R/C_p}$$

Une formulation empirique est utilisée, directement dépendante du gradient $\partial\theta_v(z)/\partial z$.

Annexe C

Glossaire

Ce glossaire présente quelques notions qui ont pu être abordées dans ce rapport, mais qui n'ont pas (ou peu) été présentées au préalable. Il a pour but d'apporter un complément d'information, mais ne se veut pas exhaustif.

C.1 Variables de la CLA

C.1.1 Température potentielle

On note θ la température pontentielle, telle que:

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

avec P_0 la pression référence surfacique (égale à 1000 hPa, par définition), g l'accélération liée à la gravité. C_p la capacité calorifique de l'air. Cette température potentielle correspond à la température qu'aurait une parcelle d'air si on l'amenait adiabatiquement de sa pression $P(z)$ à la pression P_0. On définit, de plus, la température potentielle virtuelle θ_v, comme la température potentielle prenant en compte les effets d'humidité, telle que:

$$\theta_v(z) = \theta(z)\,(1 + 0.61q)$$

avec q l'humidité spécifique (g/kg).

C.1.2 Productions turbulentes

Dynamique

Près de la surface, l'air, qui est un fluide en mouvement au dessus d'une surface rugueuse, subit la condition de non-frottement. Le profil de vent ne sera pas uniforme avec l'altitude: ce processus va creer une tension a la surface τ_0, qui conduit à une production dynamique de turbulence. Pour quantifier ce processus turbulent, on définit la vitesse de frottement u_* telle que:

$$u_* = \sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}} = \left[\left(u'w'\right)^2 + \left(v'w'\right)^2\right]^{1/4}$$

avec $(u'w')$ et $(v'w')$ les flux verticaux turbulents de quantité de mouvement.

Thermique

Les différences entre la température du sol et de l'air en contact avec le sol induisent un flux de chaleur sensible noté Q (W m^{-2}) et sera une production dîte de flottabilité. Ce flux vertical de température s'exprimera donc:

$$Q = \overline{w'\theta'}$$

C.1.3 Echelles

Hauteur de la couche limite, $\overline{h}$

Alors que la surface est la limite inférieure naturelle de tous les processus turbulents, la hauteur de la couche limite en sera la limite supérieure. C'est la partie basse de la troposphère qui subira les effets de la surface. On la définit comme une moyenne temporelle (intégrant les fluctuations verticale de l'atmosphère sur un temps de l'ordre de 15 à 30mn). Verticalement, on définit cette *frontière* comme étant la partie de la troposphère ayant à 50% les propriétés de la CLA et à 50% celles de la troposphère libre.

La longueur de Monin-Obukhov, L

Contrairement à u_* qui est une tension (positive ou nulle), Q_0 prend des valeurs positives et négatives (en fonction du gradient vertical de température). Lorsque le sol est plus chaud que l'air, il réchauffe l'air qui va s'élever à son contact. Des mouvements verticaux ascendants vont rendre l'atmosphère instable, et on a le flux de flottabilité surfacique $Q_0 > 0$. A l'opposé, le sol plus froid que l'air va stabiliser l'atmosphère en réduisant les échanges verticaux, on a alors $Q_0 < 0$. Une première classification possible de la CLA sera la détermination de sa stabilité. Pour cela, est définie la

longueur de Monin-Obukhov, telle que:

$$L = -\frac{\theta_0}{k.g}\frac{u_*^3}{Q_0}$$

avec k la constante de Karman, dont la valeur oscille entre 0.35 et 0.41 en fonction des caractéristiques du milieu étudié. La quantité L, homogène à une longueur, définit l'épaisseur de la couche en contact avec le sol dans laquelle les processus de flottabilité dominent les processus de cisaillement de vent pour la production de la turbulence.

Stabilité

La combinaison de la hauteur (ou épaisseur) de la CLA et la longueur de Monin-Obukhov est un critère souvent employé pour définir la stabilité de l'atmosphère, $\overline{h}/L$. $\overline{h}/L < 0$ correspond à une production de turbulence et donc à une atmosphère instable (convective). $\overline{h}/L \approx 0$ définit une atmosphère neutre, et $\overline{h}/L > 0$, une atmosphère stable (la turbulence s'éteint).

Le nombre de Richardson de couche, R_{ib}

Alors que L définit une longueur caractéristique des mouvements turbulents, R_{ib} caractérise leur intensité turbulente et est adimensionné. L s'appuie sur des fluctuations turbulentes souvent délicate à déterminer. Le Richardson est basé sur la notion de gradient verticaux, et est donc, en modélisation, moins sensible aux paramétrisations turbulentes. Sa formulation est une approche simplifiée du Richardson de flux. Connaissant expérimentalement rarement de manière précise les gradients verticaux de θ et $|U|$, on approxime le calcul en ne considérant que les niveaux connus (points de mesures expérimentaux ou maillage d'un modèle). On a alors:

$$R_{ib}(z) = \frac{g\ z}{\theta_v(z)}\frac{\Delta\overline{\theta_v}}{\Delta|U|^2}$$

en considérant le premier point de calcul des gradients comme $z_0 = 0$. On a alors $\Delta\overline{\theta_v} = \overline{\theta_v}(z) - \overline{\theta_v}(z_0)$ et $\Delta|U| = |U|(z)$ (par définition $|U|(z_0) = 0$). L'intensité de la turbulence en fonction de l'altitude peut être utilisée comme un facteur de détermination de $\overline{h}$ (pour l'altitude à laquelle $R_{ib}(z) > R_{ib}c$, avec $R_{ib}c \approx 0{,}21$, en fonction des conditions météorologi ques, mais aussi de la résolution verticale des données utilisées).

Vitesse convective w_*

En période convective, la production de flottabilité va engendrer de larges mouvements turbulents verticaux. Une échelle de vitesse convective est alors définie pour quantifier l'importance des subsidences et ascendances, telle que:

$$w_* = \left(\frac{g\ \overline{h}\ Q_0}{\theta_0}\right)^{1/3}$$

Température potentielle θ_*

On quantifie le rapport de vitesse de frottement sur le flux de flottabilité par l'échelle θ_* telle que:

$$\theta_* = -\overline{w'\theta'}/u_*$$

C.2 assimilation de données

C.2.1 Variables aléatoires

Soit Ω l'ensemble des réalisations possibles de l'écoulement atmosphérique, muni d'une distribution de probabilité: chaque variable météorologique est considérée comme une variable aléatoire. Toutes les variables sont supposées avoir une moyenne quadratique nulle (donc appartenant à $\mathrm{L}^2(\Omega)$, l'ensemble des fonctions définies sur Ω de carré sommable). L'ensemble $\mathrm{L}^2(\Omega)$ constitue un espace vectoriel, et toute combinaison linéaire à coefficients constants de variables aléatoires appartenant à $\mathrm{L}^2(\Omega)$ appartient aussi à $\mathrm{L}^2(\Omega)$. La moyenne statistique d'une variable aléatoire τ sera notée $E[\tau]$ (Cette "espérance mathématique" peut tre aussi trouvée sous la forme restrictive "moyenne statistique" et notée $< \tau >$). Toute variable Ψ appartenant à $\mathrm{L}^2(\Omega)$ possède une moyenne $< \Psi >$ et une moyenne quadratique $< \Psi^2 >$ (toutes deux finies).

Soient deux variables Ψ et Φ de $\mathrm{L}^2(\Omega)$. Leur produit possède une moyenne finie $E[\Psi\Phi]$. On définit ainsi sur $\mathrm{L}^2(\Omega)$ un produit scalaire qui confère à $\mathrm{L}^2(\Omega)$ une structure d'espace de Hilbert. On aura donc les définitions suivantes:

- Les *moments du premier ordre* seront les moyennes $E[\Phi]$ des variables de $\mathrm{L}^2(\Omega)$
- Les *moments du second ordre* seront les produits scalaires de la forme $E[\Psi\Phi]$.
- La *variable centrée* correspondante à Ψ de $\mathrm{L}^2(\Omega)$ sera $(\Psi - E[\Psi])$ et sera de moyenne statistique nulle.
- La *variance* de Ψ sera $E[(\Psi - E[\Psi])^2]$
- Le coefficient de corrélation $c_{\Psi\Phi}$ est défini par:

$$c_{\Psi\Phi} = \frac{E[(\Psi - E[\Psi])(\Phi - E[\Phi])]}{\sqrt{E[(\Psi - E[\Psi])^2]E[(\Phi - E[\Phi])^2]}}$$

Soit un champ météorologique $f(x)$, défini en tout point x de l'espace: ce champ constitue une **fonction aléatoire**, donc pour un x donné, $f(x)$ est une variable aléatoire. La **fonction de covariance** $C(x,y)$ de f sera la fonction numérique qui à tout couple (x,y) de l'espace fait correspondre la covariance statistique des variables aléatoires $f(x)$ et $f(y)$ (supposées centrées) et telle que $C(x,y) = E[f(x)f(y)]$.

C.2.2 Interpolation optimale

Introduction

L'interpolation optimale (ou méthode de Gandin) est une méthode de régression linéaire statistique. Cela consiste à prendre pour estimation d'une variable Ψ la combinaison linéaire des variables observées qui minimise l'écart quadratique statistique à Ψ.

Définitions de base

Soient n observations météorologiques notées $\Phi_1, ..., \Phi_n$ en n points d'observations (sur un domaine bidimensionnel, par exemple). Soit Ψ, une variable non observée, dont on souhaite estimer la valeur. L'interpolation optimale consiste à prendre pour estimation Ψ_a de Ψ, la combinaison linéaire suivante des observations :

$$\Psi_a = \alpha_0 + \alpha_1\Phi_1 + ... + \alpha_n\Phi_n \qquad \text{(C.1)}$$

o les coefficients $\alpha_0, ..., \alpha_n$ sont choisis de facon à minimiser l'écart quadratique statistique suivant :

$$\delta = E[(\Psi_a - \Psi)^2]$$

Nb: Chaque variable météorologique étant considérée comme aléatoire, elle est supposée munie d'une distribution de probabilité. Pour la variable Ψ, on notera la densité D_Ψ comme étant la dérivée de F_Ψ (fonction donnant la probabilité de Ψ). On notera $E[\Psi]$ l'espérance mathématique de Ψ, avec :

$$E[\Psi] = \int_{-\infty}^{+\infty} xD_\Psi dx$$

Intért des variables centrées

Soit c une constante quelconque, on a :

$$E[(\Psi_a + c - \Psi)^2] = c^2 + 2cE[\Psi_a - \Psi] + E[(\Psi_a - \Psi)^2]$$

Les coefficients α_i minimisant δ (fonction de c), doit atteindre son minimum en c=0 (sinon $\Psi_a + c$ serait une meilleure estimeation de Ψ que Ψ_a). En prenant la dérivée de l'expression précédente, on a donc :

$$E[\Psi_a - \Psi] = 0$$

signifiant que Ψ_a est une estimation *non biaisée* de Ψ. Les moyennes statistiques sont donc égales :

$$E[\Psi_a] = E[\Psi]$$

et on a :

$$E[\Psi] = \alpha_0 + \alpha_1 E[\Phi_1] + ... + \alpha_n E[\Phi_n] \qquad \text{(C.2)}$$

Par soustraction de (Eq.C.1) par (Eq.C.2), on a donc:

$$\Psi_a - E[\Psi] = \alpha_1(\Phi_1 - E[\Phi_1]) + ... + \alpha_n(\Phi_n - E[\Phi_n]) \qquad \text{(C.3)}$$

Cela montre que le coefficient α_0 est directement éliminé de l'analyse si les variables sont centrées. Il est donc conseillé, avant analyse, de centrer les variables en leur retranchant leur moyenne statistique.

Estimation optimale

En développant l'écart quadratique δ par rapport aux coefficients α_i, on peut écrire:

$$\delta = \sum_{i\ j} \alpha_i\alpha_j E[\Phi_i\Phi_j] - 2\sum_i \alpha_i E[\Phi_i\Psi] + E[\Psi^2] \qquad \text{(C.4)}$$

Les valeurs α_i, $i = 1, n$ qui minimisent δ sont données par un système de n équations linéaires, par l'annulation des dérivées partielles de δ par rapport à α_i. On écrit donc :

$$\sum_j \alpha_j E[\Phi_i\Phi_j] = E[\Phi_i\Psi] \qquad i = 1, ..., n$$

Ce qui permet d'écrire la relation donnant l'estimation Ψ_a de Ψ :

$$\Psi_a = \sum_i \alpha_i\Phi_i = \sum_{i\ j} E[\Phi_j\Psi](E[\Phi_i\Phi_j])^{-1}\Phi_i$$

De plus, on peut estimer l'erreur d'analyse $E[(\Psi_a - \Psi)^2]$, par les relations suivantes:

$$\begin{aligned} E[(\Psi_a - \Psi)^2] &= E[(\Psi)^2] - \sum_i \alpha_i E[\Phi_i\Psi] \\ &= E[(\Psi)^2] \\ &= -\sum_{i\ j} E[\Phi_j\Psi](E[\Phi_i\Phi_j])^{-1}E[\Phi_i\Psi] \\ &= E[(\Psi)^2] - E[(\Psi_a)^2] \end{aligned}$$

Donc, en l'absence de toute observation, la meilleure estimation de Ψ est sa moyenne statistique et l'erreur d'estimation est $E[(\Psi)^2]$. Les autres termes apparaissant dans le système précédent dénotent le *gain* obtenu en précision sur Ψ grâce à la connaissance de Φ.

C.2.3 interpolation Optimale & Assimilation Variationnelle

Nous montrons ici que l'interpolation optimale (IO) est *un cas particulier* des méthodes d'assimilation variationnelle (AI).

Interpolation optimale (IO)

L'état de l'atmosphère est décrit par un vecteur aléatoire Ψ de dimension m dont nous connaissons les moments statistiques d'ordre 1 et 2 (cf. Annexe C.2.1, p.124), définis par :

$$E(\Psi) = \Psi_g \tag{C.5}$$

$$E\left[(\Psi - \Psi_g)(\Psi - \Psi_g)^t\right] = P \tag{C.6}$$

o P est une matrice régulière. En théorie, le lien entre les observations Φ et les grandeurs à estimer Ψ sont données par les covariances $E[\Phi\Psi^t]$. En pratique (ici la météorologie), ce lien est généralement disponible sous la forme d'un opérateur linéaire H (i.e pour analyser le géopotentiel, on utilisera la relation hydrostatique le liant aux observations de température: $d\Phi/dP = -RT/P$). On a donc la relation :

$$\Phi = H\Psi + \epsilon$$

La grandeur ϵ définit une variable aléatoire, constituant une 'erreur d'observation' (incluant aussi, en fait, les inexactitudes contenues dans l'opérateur H et les problèmes liés à la représentativité des mesures par rapport à la variable recherchée). Cependant, on suppose que les erreurs ϵ sont non biaisées ($E[\epsilon] = 0$), non corrélées avec la variable recherchée ($E[\epsilon(\Psi - \Psi_g)] = 0$) et de variance nulle connue ($E[\epsilon\epsilon^t] = 0$).

On cherche donc un estimateur Ψ_a de Ψ sous la forme d'une combinaison linéaire des observations Φ qui minimisent la variance d'erreur d'estimation :

$$\delta = Tr[E((\Psi - \Psi_a)(\Psi - \Psi_a)^t)]$$

Des équations (Eq.C.5) et (Eq.C.6), nous pouvons écrire :

$$E(\Phi) = H\Psi_g$$

et :

$$\begin{aligned} E\left[(\Phi - H\Psi_g)(\Psi - \Psi_g)^t\right] &= E[H(\Psi - \Psi_g)(\Psi - \Psi_g)^t] \\ &\quad + E[\epsilon(\Psi - \Psi_g)^t] \\ &= HP \end{aligned}$$

La liaison H, entre les observations Φ et l'état de l'atmosphère Ψ donne donc la covariance entre ces deux variables aléatoires. En notant :

$$\begin{aligned} Q &= E\left[(\Phi - H\Psi_g)(\Psi - \Psi_g)^t\right] \\ P &= E\left[(\Psi - \Psi_g)(\Psi - \Psi_g)^t\right] \end{aligned}$$

On peut écrire $H = QP^{-1}$, correspondant à définir un opérateur linéaire H : il y a donc correspondance entre une liaison sous forme de covariance et d'opérateur linéaire.

On cherche maintenant à déterminer l'estimateur optimal. Soit β un vecteur quelconque homogène à Ψ. Soit $f(\beta)$ la fonction de l'écart quadratique :

$$\begin{aligned} f(\beta) &= Tr(E(\Psi + \beta - \Psi_a)(\Psi + \beta - \Psi_a)^t) \\ &= Tr(\beta\beta^t + 2\beta(\Psi - \Psi_a)^t \\ &\quad + E[(\Psi - \Psi_a)(\Psi - \Psi_a)^t]) \\ &= \beta^t\beta + 2\beta^t E(\Psi - \Psi_a) \\ &\quad + E[(\Psi - \Psi_a)^t(\Psi - \Psi_a)] \end{aligned}$$

Comme Ψ_a minimise δ, la fonction $f(\beta)$ doit atteindre son minimum en β=0. Le gradient de $f(\beta)$ par rapport à β et en β=0 doit tre nul. On écrit donc :

$$2E(\Psi - \Psi_a) = 0$$

$$E(\Psi_a) = \Psi_g$$

On doit donc chercher Ψ_a sous la forme :

$$\Psi_a = \Psi_g + K(\Phi - H\Psi_g)$$

La quantité K est un opérateur linéaire à déterminer, appelé **Filtre de Kalman**. En utilisant la relation précédente, on peut reformuler la variance de l'estimation δ telle que :

$$\begin{aligned} \delta &= Tr(E(\Psi - \Psi_a)(\Psi - \Psi_a)^t) \\ &= E[(\Psi - \Psi_a)(\Psi - \Psi_a)^t)] \\ &= E[(\Psi - \Psi_g + K(H\Psi_g - \Phi))^t \\ &\quad .(\Psi - \Psi_g + K(H\Psi_g - \Phi)] \end{aligned}$$

La variance de l'estimation δ, fonction de K, est quadratique. La matrice K minimisant δ est telle que le gradient de δ par rapport à K est nul, ce qui s'écrit :

$$E[(\Psi - \Psi_g + K(H\Psi_g - \Phi))(H\Psi_g - \Phi)^t]$$

et donc :

$$K = PH^t(O + HPH^t)^{-1}$$

et :

$$\Psi_a = \Psi_g - PH^t(O + HPH^t)^{-1}(H\Psi_g - \Phi) \quad \text{(C.7)}$$

Pour une réalisation Φ^0 de Φ, on obtient l'estimation de l'état de l'atmosphère en reportant Φ^0 dans l'équation (Eq.C.7). Cette méthode nous donne aussi la matrice covariance de l'estimation telle que :

$$\begin{aligned}
&E[(\Psi - \Psi_a)(\Psi - \Psi_a)^t)] \\
&= E[(\Psi - \Psi_g + K(H\Psi_g - \Phi))(\Psi - \Psi_g + K(H\Psi_g - \Phi)^t] \\
&= PKHP - P^tH^tK^t + K(O + HPH^t)K^t \\
&= (I - KH)P
\end{aligned}$$

L'interpolation optimale permet donc de retrouver la matrice de covariance de l'estimation, mais en étant cependant restreinte à des liaison linéaires entre l'état de l'atmosphère à restituer et les observations.

Assimilation variationnelle (AV)

Le principe de base des méthodes variationelles revient à chercher le minimum x^0 d'une fonction numérique $J(x)$, appelée **fonction coût** du problème, avec x la **variable de contrôle**.

Soit la fonction coût J(Ψ) suivante :

$$J(\Psi) = (H\Psi - \Phi^0)^t O^{-1}(H\Psi - \Phi^0) + (\Psi - \Psi_g)P^{-1}(\Psi - \Psi_g)$$

avec O la matrice des variances-covariances d'erreur d'observation (diagonale par blocs : un bloc correspondant à un instrument, par exemple, en météorologie). Le premier terme mesure l'écart aux observations, le second l'écart par rapport à la moyenne statistique de l'état de l'atmosphère. Le minimum de cette fonction $J(\Psi)$ correspond à la nullité de son gradient, ce qui peut s'écrire :

$$\begin{aligned}
\tfrac{1}{2}\nabla J &= H^tO^{-1}(H\Psi - \Phi^0) + P^{-1}(\Psi - \Psi_g) \\
&= (H^tO^{-1}H + P^{-1})(\Psi - \Psi_g) \\
&+ H^tO^{-1}(H\Psi_g - \Phi^0)
\end{aligned}$$

La condition de gradient nul permet d'écrire :

$$\Psi = \Psi_g - (H^tO^{-1}H + P^{-1})^{-1}H^tO^{-1}(H\Psi_g - \Phi^0) \quad \text{(C.8)}$$

On peut transformer l'équation (Eq.C.8) pour retrouver le résultat de l'interpolation optimale, telle que :

$$\begin{aligned}
\Psi &= \Psi_g - (H^tO^{-1}H + P^{-1})^{-1}H^tO^{-1} \\
&\quad (HPH^t + O)(HPH^t + O)^t(H\Psi_g - \Phi^0) \\
&= \Psi_g - (H^tO^{-1}H + P^{-1})^{-1} \\
&\quad (H^tO^{-1}HPH^t + H^t)(HPH^t + O)^t \\
&\quad (H\Psi_g - \Phi^0) \\
&= \Psi_g - (H^tO^{-1}H + P^{-1})^{-1} \\
&\quad (H^tO^{-1}HPH^t + P^{-1}PH^t) \\
&\quad (HPH^t + O)^t(H\Psi_g - \Phi^0)
\end{aligned}$$

et donc :

$$\Psi = \Psi_g - PH^t(HPH^t + O)^{-1}(H\Psi_g - \Phi^0)$$

On retrouve donc par cette approche l'équation (Eq.C.6).

C.2.4 Filtre de Kalman

Le filtre de Kalman est un algorithme largement utilisé en assimilation de données. Son principal avantage est sa capacité à fournir l'incertitude du résultat analysé à partir des erreurs d'observations et des erreurs modèles. Nous allons dans la suite donner les principales caractéristiques du filtre de Kalman linéaire. On utilise les notations suivantes :

- x^t est la valeur réelle de la variable recherchée
- x^a et x^f sont les vecteurs correspondant de l'analyse (indiqué par a) et de la prévision (indiqué par f, pour 'forecast')
- P^a et P^f correspondent aux covariances des erreurs d'estimation (analyse et prévision, respectivement)
- M correspond au modèle
- η est l'erreur modèle avec une covariance Q
- y^0 correspond au vecteur des observations
- H est l'opérateur d'observation
- K est la matrice de gain de l'analyse
- x^b est la valeur d'ébauche (indiqué par b, pour 'background') utilisée pour l'analyse

La notation $\overline{w}$ dénote une moyenne d'ensemble de w, c'est-à-dire la moyenne à un instant donné de toutes les valeurs possibles de son argument. Entre les instants t_i et t_{i+1}, le modèle étudié est :

$$x^t(t_{i+1}) = M(t_{i+1}, t_i)x^t(t_i) + \eta(t_i)$$

La covariance des erreurs η est connue, et est telle que :

$$\overline{\eta_{t_i}\eta_{t_i}^T} = Q(t_i)$$

On considère aussi que les erreurs sont non biaisées, c'est-à-dire que $\overline{\eta} = 0$ et $\overline{\epsilon} = 0$. Enfin, on considère qu'il n'y a pas de corrélations croisées entre les erreurs modèle et d'observation, donc que $\overline{\eta\epsilon}$=0.

Le filtre de Kalman va définir un ensemble d'équations donnant le chemin optimal d'utilisation des données et du modèle pour estimer 'au mieux' la valeur recherchée. L'algorithme s'écrit alors :

1. Etat prévu
   $x^f(t_{i+1}) = M(t_{i+1}, t_i)x^a(t_i)$

2. Covariance d'erreur prévue
   $P^f(t_{i+1}) = M(t_{i+1}, t_i)P^a(t_i)M^T(t_{i+1}, t_i) + Q(t_i)$

3. Matrice de gain Kalman
   $K_{i+1} = P^f(t_{i+1}) H_{i+1}^T \left[H_{i+1} P^f(t_{i+1}) H_{i+1}^T + R_{i+1}\right]^{-1}$

4. Etat analysé
   $x^a(t_{i+1}) = x^f(t_{i+1}) + K_{i+1}\left[y_{i+1}^0 - H_{i+1} x^f(t_{i+1})\right]$

5. Covariance d'erreur analysée
   $P^a(t_{i+1}) = \left[I - K_{i+1} H_{i+1}\right] P^f(t_{i+1})$

L'algorithme consiste donc à calculer les étapes (1) et (2) pour chaque pas de temps du modèle (t_i, t_{i+1}), en y insérant les corrections évaluées avec les relations (4) et (5) lorsque des observations sont disponibles : on utilise alors la relation (3).

Publications et conférences

Durant ce contrat, diverses présentations à des conférences et publications ont été réalisées. Que ce soit directement lié à la pollution atmosphérique ou uniquement relatif aux études de la couche limite, certains de ces articles sont reportés dans ce chapitre:

Publications

- Dupont E., L. Menut ,B. Carissimo, J. Pelon and P.H. Flamant, 1999,
'Comparison between the atmospheric boundary layer in Paris and its rural suburbs during the ECLAP Experiment', *Atmospheric Environment*, 33, 979-994. ..... non reporté
- Menut L., C. Flamant, J. Pelon and P.H.Flamant, 1999,
'Urban boundary layer height determination from lidar measurements over the Paris area', *Applied Optics*, 38, 945 - 954. ..... non reporté
- Menut L., C. Flamant and J. Pelon, 1999,
'Evidence of synoptic scale influence on the atmospheric boundary layer dynamics and turbulent processes over the Paris area', *Boundary Layer Meteorology*, 93, 269-286 ..... **p.130**
- Vautard R., M. Beeckmann, L.Menut and M. Lattuati, 1999,
'Applications of Adjoint Modeling in Urban Air Pollution', Eurotrac Symposium 1998, pp.502-508, Editors: P.M. Borrell and P.Borrell, WITPress, Southampton, Guest contribution ..... non reporté
- Menut L., R.Vautard, M.Beekmann and C.Honoré, 2000,
'Sensitivity of Photochemical Pollution using the Adjoint of a Simplified Chemistry-Transport Model', *Journal of Geophysical Research - Atmospheres* **105, D12**, 15,379-15,402 ..... **p.59.**
- R.Vautard, M.Beekmann and L. Menut, 2000,
'Applications of adjoint modelling in atmospheric chemistry: sensitivity and inverse modelling', *Environmental Modeling and Sofware* (in press) **p.169.**
- Menut L., R. Vautard, C. Flamant, C. Abonnel, M. Beekmann, P. Chazette, P. H. Flamant, D. Gombert, D. Guedalia, D. Kley, M.P. Lefebvre, B. Lossec, D. Martin, G. Megie, M. Sicard, P. Perros, G. Toupance,
'Atmospheric pollution over the Paris area: The ESQUIF project' *Annales Geophysicae* (in press) **p.154**
- Flamant C., M. Georgelin, L. Menut, Ph. Bougeault and J. Pelon,
'The atmospheric boundary layer structure within a cold air outbreak: comparison of in situ, lidar and satellite measurements with three dimensional simulations', *Boundary Layer Meteorology* (in press) non reporté
- Menut L.,
'Quantification of turbulent boundary layer processes over the Paris area during ECLAP', *Boundary Layer Meteorology* (submitted) ..... non reporté
- Hourdin F., F. Couvreux, L. Menut,
'Parameterization of the dry convective boundary layer based on a mass flux representation of thermals', *Journal of Atmospheric Sciences* (submitted) non reporté

Conférences

- Menut L., 1999, 'Sensibilité par modélisation adjointe des pics de pollution observés pendant ESQUIF', Atelier de modélisation de l'atmosphère, à Toulouse en Décembre 1999 ..... **p.150**
- Menut L., 2000, 'Adjoint modelling for urban atmospheric pollution processes sensitivity, 2000, EGS 2000, Nice
- Beekmann M., R. Vautard, L. Menut and D. Martin, 2000, 'Global uncertainty analysis with an urban/regional scale ctm constraint with measurements from the french esquif campaign in the paris agglomeration, EGS 2000, Nice
- Menut L., R. Vautard, M. Beekmann, G. Bergametti, P. Chazette, P. H. Flamant, D. Martin, G. Mégie, J. Pelon, P. Perros, G. Toupance, 1999, 'Study of Atmospheric Pollution Events over the Paris Area, the ESQUIF Research Program: First Results', Urban Air Quality 99, Madrid, Juin 1999.
- Beekmann M., R. Vautard , C. Honoré, L. Menut, 1998, 'Climatological Assessment of the Effect of Emission Changes on Photo Oxidant build-up in the Paris Agglomeration', Air Pollution Modelling and Simulation, Champs-sur-Marne.
- Menut L., R. Vautard, M. Lattuati, 1998 'Sensitivity of Photo-oxydant Pollution over Paris from Adjoint Modeling', Air Pollution Modelling and Simulation, Champs-sur-Marne.

C.3 Interactions dynamiques sur la région Parisienne pendant la campagne ECLAP

EVIDENCE OF SYNOPTIC AND LOCAL SCALES INTERACTION IN THE SURFACE LAYER OVER THE PARIS AREA

LAURENT MENUT, CYRILLE FLAMANT and JACQUES PELON
Service d'Aronomie, Institut Pierre Simon Laplace, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France

Abstract. Atmospheric boundary layer (ABL) turbulent processes in the Paris area have been documented in the framework of the Étude de la Couche Limite en Agglomération Parisienne (ECLAP). Under anticyclonic conditions, simulations are made with a "column" modelling approach, based on the three-dimensional version of the non-hydrostatic mesoscale model MERCURE restricted to a small domain. This "column" model uses existing state-of-the-art surface layer parameterizations (the addition of the convective velocity scale to the mean wind speed in near free convection periods, the prescription of the effective dynamical roughness length as well as a differentiation between dynamical and thermal roughness lengths). To ensure the representativeness of the comparison between measurements and simulations, the dynamical and thermal effective roughness lengths characterizing the experimental site are prescribed explicitely in the model, using sonic anemometer measurements. We show that the parameterizations implemented in MERCURE for this study enable a good description, by the three-dimensional model, of the observed complex ABL dynamics. We also show that in the region of Paris, the synoptic scale and mesoscale dynamics can have a dramatic impact on the ABL dynamics and turbulent processes at the local scale. This study is a first attempt at improving our ability to predict meteorological factors affecting urban air quality.

Keywords: Surface layer, Roughness length, Sonic anemometer, Column modelling

1. Introduction

As in many big cities throughout the world, pollution levels in the Paris area due to traffic and industries have become a major health issue. However, until recently, no comprehensive dedicated study of the processes leading to the severe pollution episodes experienced in this area, especially in anticyclonic conditions, has been undertaken.

The topography of the Paris area is not, in itself, an aggravating factor for pollution as opposed to other well documented urban areas such as Athens, Mexico or Los Angeles, for example. Moreover, Paris is located sufficiently far from the sea not to experience coastal circulations. Terrain and thermally forced circulations are weak. As a result, conclusions that have been drawn from projects devoted to the study of meteorological conditions favorable to high pollution levels in urban

areas taking place in coastal or/and mountaineous regions do not apply over Paris. As discussed by Steyn (1996), the meteorological conditions prevailing in these urban areas are often non-urban phenomena such as sea-land breezes or downslope-upslope winds.

The Étude de la Couche Limite en Agglomération Parisienne experiment (ECLAP) (Dupont et al., 1999, Menut et al., 1999) took place in the region of Paris, from November 1994 to March 1995, with two objectives: (i) to characterize the atmospheric boundary layer (ABL) dynamics and turbulent processes in a region in which they do not combine with geographically-induced effects and (ii) to provide well-documented episodes of pollution for numerical simulations.

Some highly polluted situations, having occured over the Paris area, were simulated using the tridimensional mesoscale model MERCURE (Dupont et al., 1995). Dupont et al. (1995) concluded, at the time, that their study was critically impaired by the lack of experimental data in that region, and that operational data could not provide the resolution needed for local and regional air quality studies. On the other hand, one has to be careful when comparing results from tridimensional simulations with measurements made on a specific instrumented site.

The impetus for this study is to test the suitability of a mesoscale model such as MERCURE for local air quality studies, using the large experimental data set collected during an intensive observation period (IOP) of ECLAP on the instrumented site of Palaiseau (a suburban site located 25 km south of Paris).

The objective of this paper is to show that, under anticyclonic conditions, 24 hour simulations of the ABL dynamics and turbulent processes (relevant to local pollution studies), with a simple prognostic modelling tool (a three-dimensional "column" approach, using MERCURE over a small domain), can be greatly improved when combining existing state-of-the-art surface layer parameterizations. The surface parameterizations implemented in MERCURE for this study combines the addition of the convective velocity scale to the mean wind speed in near free convection periods (Beljaars, 1994), the prescription of the effective dynamical roughness length (Mason, 1988) as well as a differentiation between dynamical and thermal roughness lengths (Mascart et al., 1995).

First, we present the IOP of ECLAP on which we focused, as well as the instrumentation on the site of Palaiseau. Then, we describe briefly the MERCURE model and the surface layer parameterizations it uses. Consequently, we discuss the modifications made to these parameterizations in order to better describe the ABL dynamics and turbulent processes observed in Palaiseau. Finally, we present and discuss the simulations obtained with the modified surface layer parameterizations.

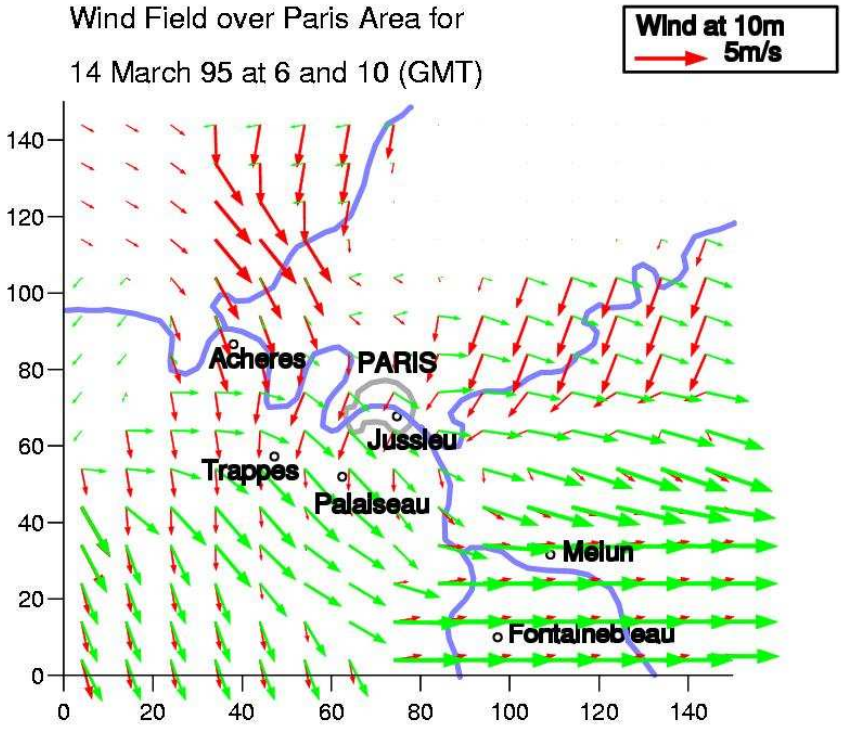


Figure 1. Synoptic map of the region of interest, showing the location of ECLAP experimental sites (Paris, Palaiseau and Trappes). Superimposed are the surface wind fields measured on M14 at 0600 UTC (dark arrows) and 1000 UTC (grey arrows). Units for the x and y axis are expressed in kilometres.

2. The IOP 10 of ECLAP

During ECLAP numerous instrument where deployed on two specific sites: the École Polytechnique in Palaiseau and the University Pierre and Marie Curie (also known as Jussieu), located in the centre of Paris, classified as a strongly urbanized site (Figure 1). Here, we will focus on Palaiseau only.

IOP 10 was the best documented of all ECLAP IOPs, with all available instruments running at the same time. In Palaiseau, a large number of instruments were co-located within a distance of 500 m. These include remote sensing instruments (a research backscatter lidar and a commercial sodar), two sonic anemometers located on a mast at 10 and 30 m above the surface, a pyranometer and a pyrgeometer, as well as a automated Météo-France mesonet station placed at 2 m

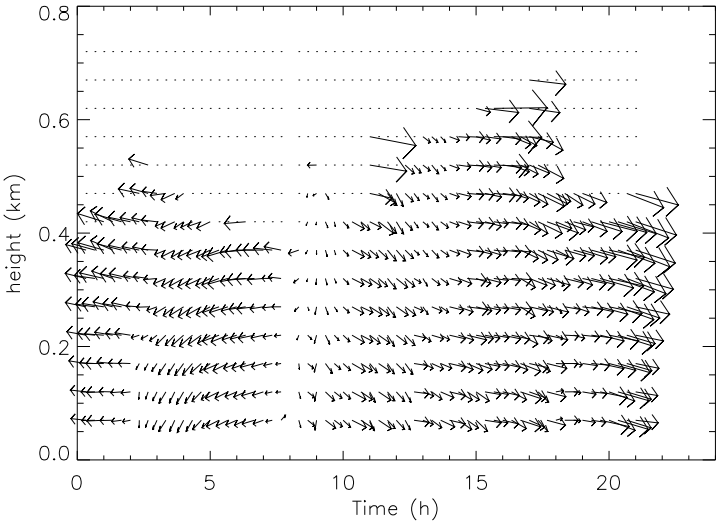


Figure 2. Horizontal wind speed and direction as measured by sodar in Palaiseau on M14. At each point, the vector indicates the wind direction (as on a compass) and magnitude. Note the sudden change in wind direction, at about 0800 UTC, caused by the passage of a cold surface front.

The intensive observations during IOP 10 were performed on March 13 and 14, 1995 (from now on refered to as M13 and M14). On M13, the surface analysis shows two high pressure systems, one located over the Azores (1030 hPa) and the other over Siberia (1060 hPa), creating a "bathymetric swamp" over France, with isobars oriented almost east-west. The surface pressure in northern France is in the 1020-1025 hPa range. In Palaiseau, the synoptic flow was from the Northeast throughout the day. The depth of the ABL over Palaiseau reaches a maximum of 950 m at 1500 UTC. On M14, the combination of a high pressure system over the Azores and a depression moving from Iceland to Ireland resulted in an abrupt change in direction of the synoptic flow over Palaiseau at 0800 UTC (Figure 2). This change in wind direction, from northeast to northwest, was associated with cold air advection in the lower troposphere (Figure 3). The average cloud cover on that day was approximately 40%. The ABL development is blocked by the cold air advection, its depth reaching 450 m at 1600 UTC.

In Figure 3 we show virtual temperature, wind speed and wind direction profiles measured in Trappes at 1125 and 1145 UTC on M13 and M14, respectively. Since Trappes is 20 km to the West of Palaiseau,

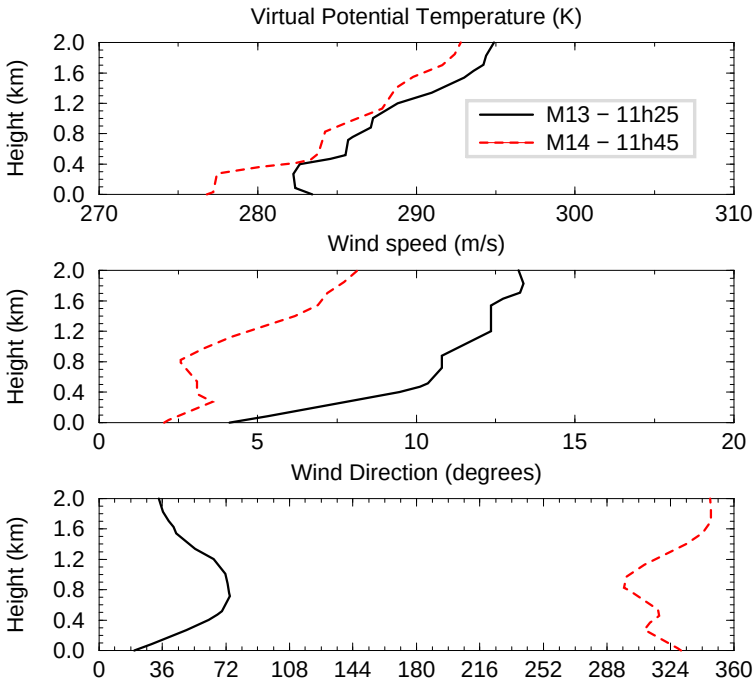


Figure 3. Virtual temperature profiles, wind speed and wind direction measured by soundings near Palaiseau, at noon on M13 (solid line) and M14 (dashed line), respectively.

in a sub-urban environment similar to Palaiseau, we consider that measurements are representative of the conditions in both sites.

The ABL is observed to be much colder (by 5 K) on M14 while the temperature difference in the free troposphere is only on the order of 1.5 K, with similar gradients. The temperature inversion at the ABL top increases from 2.5 K on M13 to 6.5 K on M14. Wind speed at the surface is small on both days (about 4 $\mathrm{m\,s^{-1}}$ and less than 2.5 $\mathrm{m\,s^{-1}}$ on M13 and M14, respectively). Maximum surface sensible heat fluxes values of 0.15 and 0.1 $\mathrm{K\,m\,s^{-1}}$ are observed at 1200 UTC on M13 and M14. At 1200 UTC, the stability parameter $-\overline{h}/L$, with $\overline{h}$ the average ABL depth and L the Monin-Obukhov length, is equal to 5.8 and 6.8 on M13 and M14, reflecting slightly more convective conditions on M14.

3. Description of the MERCURE model

MERCURE (Souffland, 1985) is a three-dimensional atmospheric mesoscale model which uses Reynolds averaging for the mean flow characterisation and the $k - \epsilon$ turbulence closure scheme (Duynkerke, 1988). The surface layer processes are parameterized using the analytical formulations of Louis (1979, 1982). The surface temperature and specific humidity are calculated using Deardorff's (1978) force restore scheme (see Appendix). In this parameterization, a "deep" and a "superficial" liquid water reservoir are considered. We have used the values characteristic of a rural environment given by Bougeault et al. (1991). The values of the parameters needed for the simulations of ECLAP IOP 10 are summarized in Table I.

For this study, MERCURE is used in non-hydrostatic and three-dimensional "column" configuration (i.e. on a domain small enough for topography-related effects to negligible). The simulation domain covers $5\times5\times11$ km^3 with a horizontal resolution of 1 km^2. The site of the École Polytechnique is figured by the central "column". The 16 outer "columns" are used to define the lateral boundary conditions. The 8 intermediate "columns" act as a buffer between the outer "columns" and the central "column". Given the low wind speed conditions encountered on M13 and M14, the simulations in the central "column" are independent of the prescribed lateral conditions.

The experimental site is surrounded by small buildings, short grass fields and woods. Because of the small domain size and the calm winds encountered during IOP 10, the advection processes can be assumed negligible in theory. However, we did not discard advection in our simulations. Rather, we used the soundings made in nearby Trappes as the boundary conditions for our domain. On the vertical, the atmosphere is discretized on 30 levels. The first vertical level of the domain is taken at 10 m. The vertical resolution is gradually increased from 10 m to 1000 m at an altitude of 3 km, using a geometric progression. Above 3 km, the vertical resolution is constant and equal to 1000 m. Since a large amount of the measurements against which simulations are validated are made at heights which do not necessarly coincide with an altitude level of the model grid, the interpolation scheme of Geleyn (1988) is used to produce fields which can be used for direct comparisons.

Simulations are performed over a period of 24 hours, with a time increment of 1 minute and a spin-up of 3 hours for a correct turbulence initialization. The model is initialized using the soundings made in Trappes at synoptic hours (0000 and 1200 UTC). The forcing fields used are pressure, temperature, water vapour mixing ratio and wind

components. Turbulence is initialized using a constant profile of the turbulent kinetic energy (TKE), and TKE dissipation.

Initially, the air mass above Palaiseau is characterized by a kinematic molecular viscosity $\mu = 1.45\ 10^{-5}\ \mathrm{m^2\,s^{-1}}$ (Pielke, 1984) and an air density of $\rho = 1.23\ \mathrm{kg\ m^{-3}}$. Because the advection processes are taken into account, and given the anisotropy of the grid, we use a horizontal numerical diffusion coefficient of 5000 $\mathrm{m^2\,s^{-1}}$ in our simulations.

4. Modifications to MERCURE surface layer parameterization

A number of modifications, designed to improve the ABL dynamics and turbulent processes parameterizations (relevant to local air quality studies), were undertaken which are now described.

4.1. Surface layer parameterization

Recent studies (Beljaars and Holtslag, 1991; Duynkerke, 1992; Garratt, 1992; Mascart et al., 1995; Uno et al., 1995; among others) have shown that the dynamical and thermal roughness lengths, z_{0m} and z_{0h}, could not be considered identical. The origin of this difference is related to the diffusion process in the surface layer. While momemtum is transferred to the surface by pressure forces generated by the roughness elements (vegetation, obstacles), heat and moisture are tranferred by molecular diffusion, in a shallow layer of depth z_{0h}. On the basis of these studies, we assume that the buoyancy and moisture roughness lengths z_{0h} and z_{oq} are the same.

We have implemented the parameterization of Mascart et al. (1995). This parameterization is based on Louis (1979, 1982) formalism. The interpolation scheme of Geleyn (1988) has also been modified in order to account for the dynamical and thermal roughness length differentiation.

4.2. Roughness lengths prescription

Some empirical relationships have been proposed to determine the dynamical roughness length in urbanized sites (Lettau, 1969; Counihan, 1971; Bottema, 1997). They have been tested in wind tunnels by Petersen (1997) and were shown to rely on a very precise knowledge of the site considered, which is difficult to obtain at the mesoscale. Pielke (1984), Stull (1988) and Garratt (1992), among others, reviewed and tabulated various dynamical roughness estimations as a function of the type of surface (short grass, forest, buildings, etc...). Tabulated

dynamical roughness lengths are seen to range from 0.7 m to 10 m in urban areas and from 0.04 m to 0.1 m in rural areas.

Our simulation domain around Palaiseau covers a surface of 25 km^2 which mainly consists of grass, woods, buildings and highways. Therefore, the notion of "constant" roughness length is not valid. Over heterogeneous terrain, the notion of effective roughness length (Taylor, 1987; Wood and Mason, 1991) needs to be introduced.

Georgelin et al. (1994) have shown that the method developed by Mason (1988) for estimating effective roughness lengths could be used in a mesoscale model to improve the representation of the orographic forcing. They assess these improvements by comparing the simulated trend of the mean wind field (at the mesoscale) with aircraft measurements made during the Pyrénées experiment (PYREX). In our case, however, this approach cannot be undertaken since we are using "point" measurements made in Palaiseau to attempt to validate simulations made with a resolution of 1 km^2. We have to prescribe explicitely the roughness lengths characterizing the site of Palaiseau in the model in order to test the suitability of mesoscale models such as MERCURE for local air quality studies.

The anemometer measurements made at 10 m above the surface have been used to determine the effective roughness lengths, characterizing the instrumented site, from existing surface layer parameterizations over homogeneous terrain. This can only be done in the framework of a "column" modelling approach, and, given the footprint of the instrument, cannot realistically be extended to more than one mesh.

We have used sonic measurements for a period ranging from March 8 to March 15, 1995, in order to have a representative set of data covering angles from 0 to 360°. The dependence of z_{0m}^e on wind direction is illustrated by Figure 4. The dynamical roughness length exhibits a variability as a function of wind direction as previously found in rural areas by Clarke (1987), Beljaars and Holtslag (1991) and Giannini at al (1996). This sensitivity is linked to the spatial heterogeneity of the site. Our results are in agreement with the type of roughness elements observed at the École Polytechnique: trees (for angles comprised approximately between 0 and 55°), high bushes (55 to 90°), short grass (90 to 120°), high bushes again (120 to 220°), short grass again (220 to 270°) and high bushes again (270 to 360°). As a first result, the large variability of z_{0m}^e stresses out that the choice of a constant value (generally used in meso-scale models) is not appropriate. In addition, the values of z_{0m}^e are on the order of those found by Grant and Mason (1990) over a complex terrain similar to Palaiseau. On the other hand, we did not find any systematic correlation between z_{0m}^e and wind speed.

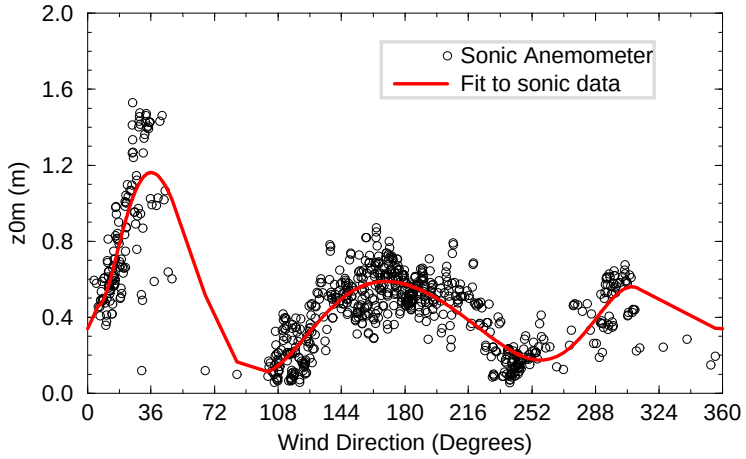


Figure 4. Effective dynamical roughness length z^e_{0m} as a function of wind direction as determined from sonic anemometer measurements at 10 m above ground.

This may be explained by the small wind speed values measured during IOP 10.

The same procedure was used to determine z^e_{0h}. However, no systematic correlation was found with the temperature difference between the height of the anemometer and $z = z^e_{0h}$ or wind direction.

A tenth order polynomial was fit to the measurements of z^e_{0m} as a function of wind direction (see Figure 4). This polynomial was then implemented in MERCURE to provide the simulations with a representative value of the roughness length in Palaiseau. Following Garratt (1992), the thermal roughness length is calculated as $\ln(z^e_{0m}/z^e_{0h})$=2.

An important point needs to be made here since anemometer turbulent flux measurements are used to calculate the roughness lengths which are in turn used to estimate fluxes which are compared to measurements in order to validate the simulations of IOP 10. In the parameterization, the fluxes are a function of the roughness lengths (prescribed as a function of the wind direction), but also of the wind speed at the height of the anemometer (calculated by the model at the previous step and interpolated using Geleyn's scheme), the temperature difference between the surface and the height of the anemometer (calculated by the model). Therefore, the measured and parameterized surface fluxes can be considered independant shortly after the begining of the simulations. Since we are using a spin-up time of 3 hours to correctly initialize the turbulence in our simulations, we have considered the

measured and parameterized fluxes to be completely decorrelated and their comparison to be a significant test for simulations validation.

4.3. The free convection regime

In the model, the friction velocity is determined from the wind profile and the knowledge of the dynamical roughness length. The calculation of u_* becomes increasingly sensitive to decreasing wind speed value. In case of very light wind, as wind speed approaches zero, we have added the convective vertical velocity w_* to the magnitude of the mean wind speed, as proposed by Beljaars (1994), in the form

$$\mid U \mid = \sqrt{\left(u^2 + v^2 + (\beta w_*)^2\right)}, \tag{1}$$

where β is a constant equal to 1.2 and w_* is given by

$$w_*^3 = \frac{g}{\theta_0}\overline{(w'\theta_v)}_s \overline{h}, \tag{2}$$

where $\overline{(w'\theta_v)}_s$ is the surface buoyancy flux, g is the gravitational acceleration and θ_0 is a bulk temperature.

In order to obtain a diagnostic estimate of the ABL depth, we used an approach based on the bulk Richardson number profile (Holtslag et al., 1990; Pleim and Xiu, 1988). The computation of the bulk Richardson number only requires the knowledge of the potential temperature profile as well as vertical potential temperature and wind gradient profiles which can be calculated by the model at each grid point. The gradient profile calculation is initialized at the model first level (z_0=10 m), rather than the surface, as proposed by Vogelezang and Holtslag (1996). Menut (1997) has shown that the Richardson profile computed from the surface (therefore using the calculation of the surface temperature prescribed by Deardorff (1978)) was an order of magnitude more sensitive to small changes of the force restore temperature or the surface characteristics (see Appendix for definitions) than sensible heat fluxes. In unstable conditions, the top of the ABL is selected as the altitude for which the Richardson number reaches the critical value of 0.21. In the stably stratified ABL, the ABL depth is calculated as $\overline{h} = 0.07u_*/f$ (Holtslag et al., 1990; Pleim and Xiu, 1988). The evolution of the ABL depths obtained from the simulations will be compared to the lidar and sodar measurements in section 5.

4.4. Synoptic forcing

The ABL dynamics and turbulent processes simulated using mesoscale models are sensitive to the forcing imposed at the ABL top by the geostrophic wind. In the case of MERCURE, the geostrophic wind is calculated once and for all from the initialization profile, and conserved through the simulation. In order to properly account for the changes in synoptic forcing, the evolution of geostrophic wind needs to be taken into account. Because the size of our simulation domain is so small, significant horizontal gradients cannot be calculated. To prescribe the geostrophic wind, we define it as the mean value between the top of the ABL and the next 1000 m up. In order to provide the model with an hourly synoptic reference state, soundings in Trappes, and so, geostrophic wind values, are temporally interpolated. The first sounding is used to initialized the whole domain. After a spin-up time, hourly meteorological profiles (wind, pressure, temperature and humidity) and geostrophic wind values are only used to prescribe the boundary conditions.

5. Modelling the IOP 10 of ECLAP with a column approach

Simulations of the ABL dynamics and turbulent processes on M13 and M14 were performed with MERCURE modified as described in the previous section. In this section, we will present these simulations and compare them to measurements in order to validate them. Three types of comparisons will be undertaken: comparisons on the diurnal evolution of momentum and heat fluxes at 10 m (height of the anemometer), comparisons on the diurnal evolution of temperature at 2 m (height of the Mto-France mesonet station) and comparisons on the diurnal evolution of the ABL depth.

Since the impetus for the modifications to MERCURE proposed in this article was the improvement of the ABL dynamics and turbulent processes parameterization, we also have performed a series of simulations with the unmodified version of the model in order to quantify the contribution of each modification.

We start with M13, where we know from observations that synoptic scale forcing did not have an impact on ABL dynamics and turbulent processes. We present the diurnal evolution of the ABL depth and momentum flux and discuss the impact of the prescription of the dynamical roughness length and the addition of the convective vertical velocity scale. We then present comparisons with temperature measurements at 2 m (T_{2m}) and heat fluxes measurements at 10 m.

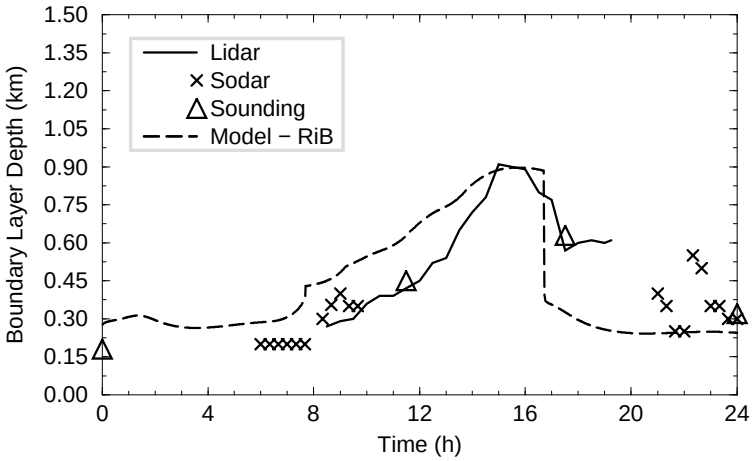


Figure 5. Boundary layer depth $\overline{h}$ evolution during M13 in Palaiseau. The solid line, crosses and triangles indicate lidar, sodar and soundings estimates, respectively. The dashed line represent model estimates from the bulk Richardson number approach.

On M14, where we know from observations that synoptic scale forcing did have an impact on ABL dynamics and turbulent processes, we present two type of simulations: one which accounts for advection and synoptic forcing (as for M13) and one that does not account for these processes.

5.1. The "local" dynamics case study: March 13, 1995

Figure 5 illustrates the simulation of the ABL depth diurnal evolution obtained with the diagnostic bulk Richardson number method described in section 4.3. Results are compared with ABL depths retrievals from soundings, sodar and lidar. Using soundings, the ABL depth is assumed to be the height of the base of the inversion temperature at the ABL top. ABL depth determination using remote sensing instruments such as sodars and lidars have provided great insighs for improving our knowledge of the entrainment process taking place at the top of the ABL (Dubosclard, 1980; Flamant et al., 1997; Menut et al., 1999). ABL depth determination methods using these instruments need not be discussed in detail here. There will be considered as the reference against which our simulations will be compared. As seen in Figure 5, the model overestimates the ABL height during the convective period. This is caused by the linear interpolation

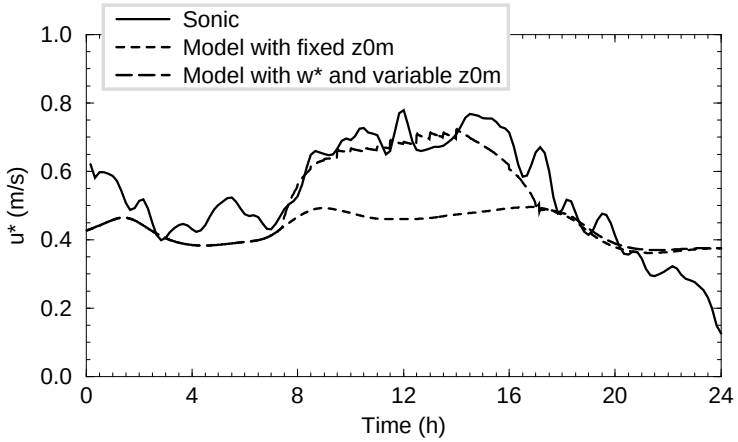


Figure 6. Comparison between u_* measured by sonic anemometer, and derived from simulations. The dashed line represents the simulation with a fixed z_{0m} equal to 1.2 m. The long-dashed line represents the simulation with a z_{0m} depending on wind direction, with, under unstable conditions, the convective velocity scale w_* being added to the mean wind speed.

As the soundings were only available at selected time periods, the model is forced with linearly re-interpolated fields which reflect a linear combination of the conditions at 0000, 1200, 1800 and 2400 UTC (see (Figure 5), and not necessarily the "real" conditions. It can be shown (from Eq. (1) and Eq. (2)) that the relative error on u_* introduced by a difference in ABL height of 150 m (as observed at 1200 UTC in Figure 5) results in a relative error ranging from 10 to 20% on the friction velocity. This, of course, is comparable to the errors associated with the u_* measurements themselves and will not have an important impact on the simulations.

The diurnal evolution of the vertical momentum flux is shown in Figure 6. During the convective period (0800 to 1300 UTC) the contribution of w_* to wind speed amounts to about 25% (not shown) with w_* reaching 1.5 m s^{-1} at 1400 UTC. This prevents the modelled wind speed values from being too small and the error on flux measurements from being too large. The combined impacts of prescribed roughness lengths and convective scale addition enable to retrieve realistic momentum fluxes in the convective period which are in good agreement with the measurements. The simulation with fixed dynamical roughness length uses a value of 1.2 m.

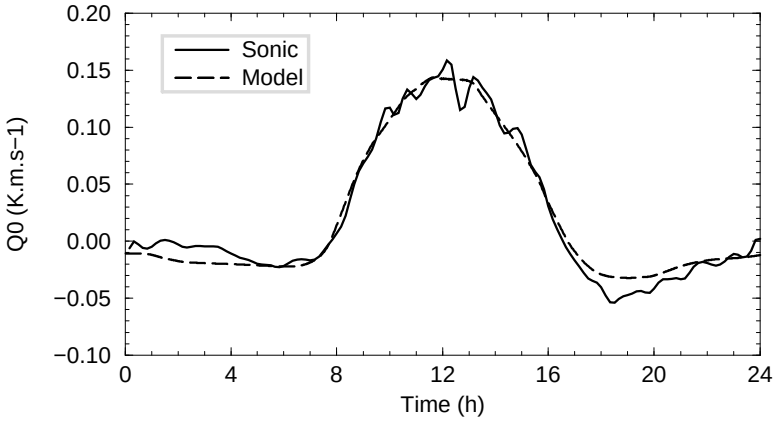


Figure 7. Temporal evolution of surface sensible heat flux in Palaiseau, during M13. The solid line corresponds to the direct measurement with the sonic anemometer in Palaiseau. The dashed line corresponds to the simulation with contributions from the wind dependent z_{0m} and the convective velociy scale.

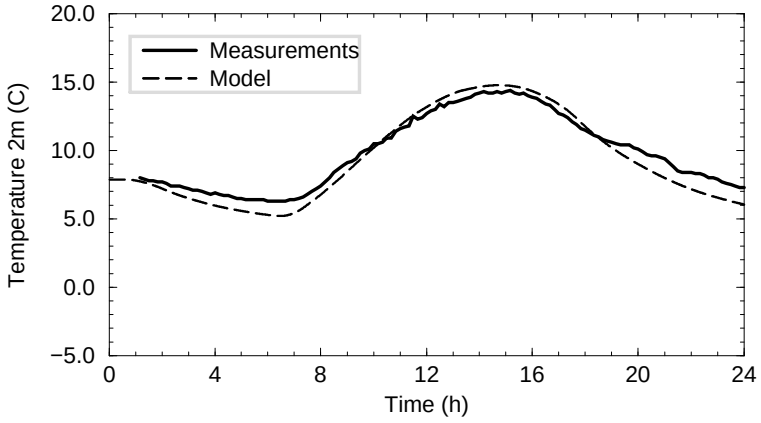


Figure 8. Same as Figure 7 except for the temperature at 2 m above ground.

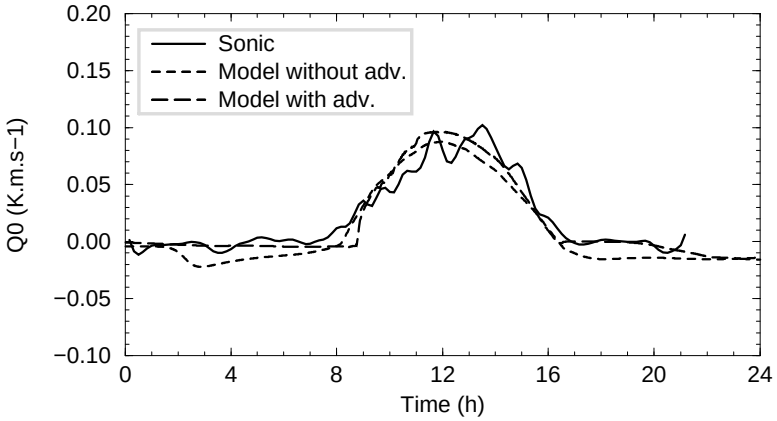


Figure 9. Comparison between observed and modelled evolution of the surface sensible heat flux in Palaiseau during M14. The dashed line represents a simulation with w_* and measured z^e_{0m}. The long-dashed line represents a simulation with w_*, measured z_{0m} and advection (i.e synoptic forcing).

The agreement between modelled and measured sensible heat flux (Figure 7) as well as modelled and measured temperature at 2 m (Figure 8) is excellent.

5.2. The coupled "local/synoptic" dynamics case study: March 14, 1995

The comparisons between modelled and measured sensible heat flux and temperature at 2 m are shown in Figure 9 and Figure 10, respectively. When synoptic forcing is not accounted for, the force-restore scheme predicts a diurnal surface temperature evolution close to the one observed on M13. T_{2m} is overpredicted by as much as 5 °C during the convective period. While accounting for advection, we are able to simulate a temperature that is closer, on average, to the one measured. In terms, of surface sensible heat flux, the evolution modelled between 0800 and 1600 UTC is slightly better agreement with measurements, the modelled values being larger while accounting for advection. Before, 0800 UTC and after 1600 UTC, the flux modelled with advection is in much better agreement with the measurements than the results from the simulation without advection. In the particular case of the period between 0000 and 0800 UTC, the synoptic forcing, eventhough coarse, informs the model that, near the surface, wind speed is smaller

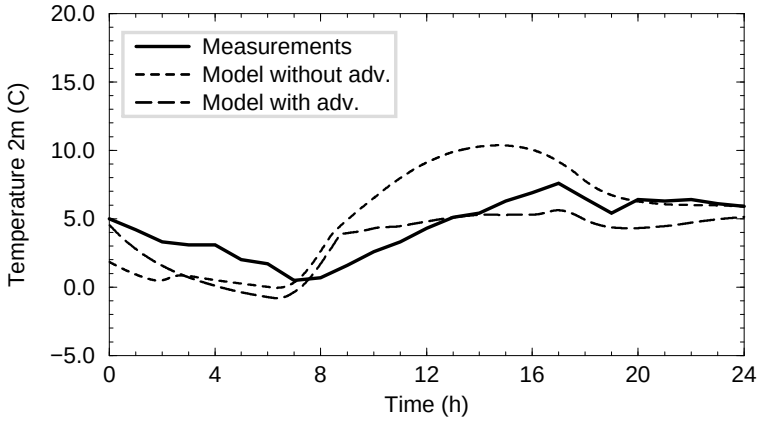


Figure 10. Same as Figure 9, except for temperature at 2 m above ground.

and the temperature gradient is larger than those characterizing the initialization profile.

6. Summary and conclusion

The ABL dynamics and turbulent processes which contributed to a pollution increase in the Paris area during the IOP10 of ECLAP (March 13 and 14, 1995) have been investigated with a three-dimensional "column" modelling approach (i.e. over a small domain) using the mesoscale model MERCURE. Simulations are compared with a wide variety of measurements (sonic anemometers, sodars, lidars, mesonet stations), relevant to ABL dynamics and turbulent processes, collected on the specific site of the École Polytechnique in Palaiseau, France.

For this study, in order to ensure the representativeness of the comparison between measurements and simulations as well as test the suitability of mesoscale models such as MERCURE for local air quality studies, the dynamical and thermal effective roughness lengths characterizing the site of Palaiseau are prescribed explicitely in the model, using sonic anemometer measurements. Other modifications to the surface parameterizations in MERCURE are implemented: the addition of the convective velocity scale in near free convection periods and a differentiation between dynamical and thermal roughness length. Hourly synoptic forcing are also added for the three-dimensional version of MERCURE. A determination of the average ABL depth, based on the

structure of the bulk Richardson profile, was validated using lidar and sodar probing which enabled a diagnostic estimation of the convective vertical velocity. In periods of important convective activity, we also found the modelled and measured surface turbulent flux to be in better agreement when including the convective vertical velocity in the surface parameterizations.

In the case of light winds, without marked temperature inversion, simulations could reproduce the turbulent processes and the dynamics in the surface layer. In the case of complex vertical ABL structure, caused to synoptic advection, it was shown that "advection-less" simulations could not match the observations. This provides evidence that regional processes may strongly affect microscale meteorology over the Paris area. The Paris area can be influenced at the same time by local, meso- and synoptic scales.

In order to (i) better comprehend the physico-chemical processes leading to severe pollution episodes in large industrialized areas, (ii) anticipate environmental health hazards and (iii) manage them appropriately, it is crucial to identify the meteorological processes controlling the dispersion time and spatial scales of pollutants concentrations. To the first order, pollutants concentrations depend on the intensity of the mixing and the depth in which pollutants are mixed which in turn are conditionned by ABL dynamics and turbulent processes.

This study is a first step towards a better understanding of the dynamical and thermal phenomena needed to describe complex situations leading to severe pollution episodes in the urbanized area of Paris.

Acknowledgements

We especially acknowledge Eric Dupont and Bertand Carissimo for providing the MERCURE model (developed at the research Division of Electricité de France) and the sonic anemometer data in Palaiseau. We thank ARIA Technology for their technical assistance on MERCURE. We also acknowledge René Valentin and Pierre H. Flamant for the lidar data acquisition in Palaiseau. Special thanks to Pascal Genau who provided the authors with computational assistance. Financial support for this research was provided by Electricité de France and by the Centre National d'Études Spatiales.

Appendix

A. Surface temperature and specific humidity parameterizations

Table I. Constants used in the model to simulate M13 and M14 in Palaiseau, where A is albedo, ϵ is emissivity, T_s is the initial surface temperature, T_p is the initial ground temperature, and H_r is the initial relative humidity.

Day	A	ϵ	T_s (°C)	T_p (°C)	H_r (%)
M13	0.25	0.96	8.4	8.0	90
M14	0.25	0.96	7.4	4.4	79

In Deardorff's (1978) parameterization, the surface temperature diurnal evolution is calculated according to

$$\frac{\partial T_s}{\partial t} = C_{soil} H_{at} - 2\pi \frac{T_s - T_p}{\tau}, \tag{3}$$

where T_s is the surface temperature, T_p is the force restore temperature which is generally calculated as the daily average surface temperature, and C_{soil} is a constant characterizing the surface, given by

$$C_{soil} \frac{\sqrt{2\pi}}{\rho_s C_s \sqrt{k_s \tau}}, \tag{4}$$

where $\rho_s C_s$ is the ground heat capacity, k_s is the heat diffusion coefficient characterizing the ground, and τ is the length of the diurnal cycle (24 h). H_{at} is the surface flux budget written as

$$H_{at} = (1 - A) R_s + \epsilon_g (R_t - \sigma T_s^4) - \rho C_p Q_0 - \rho L_v E_0 + H_a, \tag{5}$$

where A is the surface albedo, R_s and R_t are the incident solar and IR fluxes, ϵ_g is the ground emissivity, σ is the Stefan-Boltzmann constant, $\rho C_p Q_0$ and $\rho L_v E_0$ are the sensible and latent heat flux at the surface (in W m^{-2}) and H_a is the anthropogenic surface heat flux (equal to 0 for the site of Palaiseau). The value of C_{soil} characterizing the site of Palaiseau as been determined by Menut (1997). He found Palaiseau to be characterized by a value of 0.7 10^{-5}, intermediate between typical urban and forest values (0.35 10^{-5} and 1.35 10^{-5}, respectively).

References

Beljaars, A. C. M., and Holtslag, A. A. M.: 1991, 'Flux Parameterization over Land Surfaces for Atmospheric Models', *J. Appl. Meteorol.* **30,** 327-341.

Beljaars, A. C. M.: 1994, 'The parameterization of Surface Fluxes in Large-Scale Models under Free Convection' *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.* **121,** 255-270.

Bottema, M.: 1997,'Urban Roughness Modeling in Relation to Pollutant Dispersion', *Atmos. Environ.* **31,** 3059-3075.

Bougeault, P., Noilhan, J., Lacarrère, P., and Mascart, P.: 1991, 'An Experiment with an Advanced Surface Parameterization in a Mesobeta-Scale Model. Part I: Implementation', *Mon. Wea. Rev.*, **119**, 2359-2373.

Clarke, J. F., Ching, J. K. S. , Godowitch, J. M., and Binkowski, F. S.: 1987, 'Surface Layer Turbulence in an Urban Area', in *Modeling the urban Boundary Layer*, Amer. Meteor. Soc., Boston.

Counihan, J.: 1971, 'Wind Tunnel Determination of the Roughness Length as a Function of the Fetch and Roughness Density of Three Dimensionnal Roughness elements', *Atmos. Environ.* **5,** 637-642.

Deardoff, J. W.: 1978, 'Efficient Prediction of Ground Surface Temperature and Moisture with Inclusion of a Layer of Vegetation', *J. Geophys. Res.* **63,** 1889-1903.

Dubosclard, G.: 1980, 'A Comparison between Observed and Predicted Values of the Entrainment Coefficient in the Planetary Boundary-Layer', *Boundary-Layer Meteorol.* **18,** 473-483.

Dupont E., Musson-Genon, L., and Carissimo, B.: 1995, 'Simulation of the Paris Heat Island Effect during Two Strong Pollution Events', proceedings of *Air Pollution 95*, Porto Carras, 51-58.

Dupont E., Menut, L., Carissimo, B., Pelon, J., and Flamant, P. H.: 1997, 'Comparison Between the Atmospheric Boundary Layer in Paris and its Rural Suburbs during the ECLAP Experiment', *Atmos. Environ.* **33,** 979-994.

Duynkerke, P. G.: 1988,'An Application of the k-ϵ Turbulence Closure Model to the Neutral and Stable Atmospheric Boundary Layer', *J. Atmos. Sci.* **45,** 865-880.

Flamant, C., Pelon, J., Flamant, P. H. and Durand, P.: 1997, 'Lidar Determination of the Entrainment Zone Thickness at the Top of the Unstable Marine Atmospheric Boundary-Layer', *Boundary-Layer Meteorol.* **83,** 247-284.

Garratt, J.R.: 1992, 'The Atmospheric Boundary Layer', Cambridge university press, 316 pp.

Geleyn, J. F.: 1988, 'Interpolation of Wind, Temperature and Humidity Values from Levels to the Height of Measurement', *Tellus* **40A,** 347-351.

Georgelin, M., Richard, E., Petitdidier, M., and Druilhet, A. :1994, Impact of Subgrid-Scale Orography parameterization on the Simulation of Orographic Flows', *Mon. Wea. Rev.* **122,** 1509-1522.

Giannini, L., Argentini, S., Mastrantonio, G., and Rossini, L.: 1996, 'Estimation of Flux Parameters from Sodar Wind Profiles', *Atmos. Environ.* **31,** 1307-1313.

Grant, A. L. M., and Mason, P. J.: 1990, 'Observations of Boundary-Layer Structure over Complex Terrain', *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.* **116,** 159-186.

Holtslag, A. A. M., DeBruijn, E. I. F., and Pan, H.-L.: 1990, 'A High Resolution Air Mass Transformation Model for Short-Range Weather Forecasting', *Mon. Wea. Rev. 118,* 1561-1575.

Lettau, H.: 1969, 'Note on Aerodynamic Roughness-Parameter Estimation on the Basis of Roughness-Element Description', *J. Appl. Meteorol.* **8,** 828-832.

Louis, J. F.: 1979, ' A Parametric Model of Vertical Eddy Fluxes in the Atmosphere', *Boundary-Layer Meteorol.* **17,** 187-202.

Louis, J. F., Tiedke, M., and Geleyn, J. F.: 1982, ' A short History of the PBL parameterization at ECMWF', proceedings of the *ECMWF Workshop on Planetary Boundary Layer parameterization*, Reading, 59-80.

Mascart, P., Noilhan, J., and Giordani, H.: 1995, 'A Modified Parameterization of Flux-Profile Relationships in the Surface Layer using Different Roughness Length Values for Heat and Momentum', *Boundary-Layer Meteorol.* **72,** 331-344.

Mason, P. J.: 1988, 'The Formation of Areally-Averaged Roughness Lengths', *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.* **98,** 213-221.

Menut, L.: 1997, 'Etude Experimentale et Théorique de la Couche Limite en Agglomération Parisienne', PhD dissertation, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France.

Menut, L., Flamant, C., Pelon, J., and Flamant, P.H.: 1999, 'Urban Boundary Layer Height Determination from Lidar Measurements over the Paris Area', *Appl. Opt.* **38,** 945-954.

Petersen, R. L.: 1997, 'A Wind Tunnel Evaluation of Methods for Estimating Surface Roughness Length at Industrial Facilities', *Atmos. Environ.* **31,** 45-57.

Pielke, R. A.: 1984, 'Mesoscale Meteorological Modeling', Academic Press, New York, 612 pp.

Pleim, J. E., and Xiu, A.: 1988, 'Development and Testing of a Surface Flux and Planetary Boundary Layer Model for Application in Mesoscale Models', *J. Appl. Meteorol.* **34,** 16-32.

Souffland, D.: 1985, 'Développement et Validation d'un Modle Tridimensionnel Non-Hydrostatique d'Écoulements Mso-Mtorologiques en Terrain Complexe - Le Code Mercure', PHD dissertation, Institut National Polytechnique de Grenoble.

Steyn, D. G.: 1996, 'Air Pollution in Coastal Cities', in *Air pollution modeling and its application XI.* Plenum Press, New-York, 505-517.

Stull, R.B.: 1988, 'An Introduction to Boundary Layer Meteorology', Kluwer Academic Publishers, 666 pp.

Taylor, P. A.: 1987, 'Comments and Further Analysis on the Effective Roughness Length for Use in Numerical Three-Dimensional Models', *Boundary-Layer Meteorol.* **39,** 403-419.

Uno, I., Cai, X-M., Steyn, D. G. and Emori, S.: 1995, 'A Simple Extension of the Louis Method for Rough Surface Layer Modelling', *Boundary-Layer Meteorol.* **76,** 395-409.

Vogelezang, D., H., P., and Holtslag, A. A. M.: 1996, 'Evaluation and Model Impacts of Alternative Boundary-Layer Height Formulations', *Boundary-Layer Meteorol.* **81,** 245-269.

Wood, N., and Mason, P. J.: 1991, 'The Influence of Static Stability on the Effective Roughness Lengths for Momentum and Heat Transfer', *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.* **117,** 1025-1056.

Address for Offprints: Laurent Menut, Laboratoire de Météorologie Dynamique du CNRS, École Normale Supérieure, 24 rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05, France.
e-mail: lmenut@lmd.ens.fr
Fax number: 33 1 43 36 83 92

C.4 Atelier de modélisation de l'atmosphère

Sensibilité par modélisation adjointe des pics de pollution observés pendant ESQUIF

Laurent MENUT[1]
Laboratoire de Météorologie Dynamique, CNRS, France

Abstract

Lors de la campagne ESQUIF, des cas de forte pollution atmosphérique ont fait l'objet de périodes d'observation intensive (POI). La période du 7 au 9 Août 1998, constituant la POI2 d'ESQUIF a été analysée par modélisation directe à méso-echelle (région Parisienne). A l'aide du modèle adjoint, la sensibilité des pics de monoxyde, dioxyde d'azote et d'ozone à tous les paramètres du modèle est evaluée. Les resultats mettent ainsi en avant les processus auxquels ces constituants sont les plus sensibles, aussi bien d'un point de vue chimique (taux de reactions chimiques, émissions surfaciques) que thermodynamique (température, force et direction du vent, diffusion turbulente).

1 Introduction

Dans le cadre des études de pollution atmosphérique en région Parisienne, la POI2 du projet ESQUIF est ici étudiée. Le projet ESQUIF est dédié à l'étude expérimentale et théorique de la pollution atmosphérique en région Parisienne. Le projet a été initié par l'Institut Pierre Simon Laplace (IPSL) et le Laboratoire Inter-universitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), et est conduit en collaboration avec le Laboratoire d'Aérologie, le Forschung Zentrum de Jülich, AIRPARIF et Météo-France. Sur une période de trois ans (1998-2000), le projet doit couvrir différents types de situations météorologiques, toutes propices à l'accroissement de la pollution de manière à: (i) mieux comprendre les processsus dynamiques et chimiques, et donc, affiner nos connaissances sur les paramétrisations actuellement employées, (ii) donner des éléments concrets de réponse pour la réduction effective de la pollution urbaine. Les principaux axes de recherche du projet ESQUIF sont (i) l'impact de la structure verticale de la couche limite atmosphérique (CLA) sur l'accumulation/dispersion des polluants, (ii) La caractérisation des effets de production locale de polluants par rapport aux advections de grande échelle, (iii) l'impact des aérosols urbains et sub-urbains sur la photochimie, (iv) la caractérisation des principales sources d'émissions chimiques surfaciques. Pour mieux comprendre ces processus dynamiques et chimiques, de nombreuses mesures ont été effectuées lors de huit POIs (étés 1998 et 1999).

Pour cette étude, le modèle de chimie-transport POLLUTO (LMD/EDF) a été employé. Les données météorologiques sont issues des données ECMWF, l'épaisseur de la couche limite $\overline{h}$ est diagnostiquée via le calcul du profil de Richardson de couche et les profils de diffusivité turbulente K_z sont paramétrés selon Louis (82). A la surface, les mesures de température et de pression des stations Météo-France sont utilisées pour la première maille verticale du modèle. Les conditions aux limites chimiques sont horaires et issues des mesures AIRPARIF au vent de Paris. Le mécanisme chimique est MoCA 2.0 (Aumont *et al.*, 1997) et les émissions surfaciques sont issues des données CITEPA et GENEMIS (les espèces modèles NAPAP étant désagrégées et réagrégées en espèces modèles MoCA). Le solveur chimique employé est QSSA et les calculs de sensibilité ont été effectués avec le modèle adjoint de POLLUTO (principe décrit dans Menut *et al*, 1999). Pour la simulation présentée, le domaine est un maillage $11\times11\times6$, avec Δx=Δy=10km, centré sur Paris, le maillage vertical s'accroissant avec l'altitude: La première maille est de 30m, le domaine culminant à 2800m.

2 Le cas d'étude: La POI2

La période étudiée est la POI2 d'ESQUIF: du 7 au 9 Août 1998 (notés 7A98 au 9A98). Représentative d'un cas de production locale (générant un 'panache' urbain d'ozone) puis, d'une advection de polluants à grande échelle, cette période est typique des processus dynamiques complexes observés en région Parisienne (Vautard *et al.*, 1999). Le modèle de chimie-transport POLLUTO a permis de simuler ces trois journées et de retrouver numériquement les différentes mesures effectuées pendant ESQUIF (synthétisées dans le Tableau 1). D'un point de vue synoptique, les 6A98 et 7A98, les masses d'air arrivant sur Paris sont d'origine océanique (donc faiblement chargées en polluants), alors que pour le 9A98, on note des masses d'air ayant transitées sur la Grande-Bretagne, les Pays-bas et le Luxembourg (donc plus fortement chargées en polluants). On estime donc que la journée du 7A98 sera typique d'une production locale, alors que pendant 9A98, la pollution Parisienne mesurée sera originaire de précurseurs générés en Europe du Nord. Enfin, pendant 8A98, on observe un double pic de concentrations d'ozone particulièrement atypique, vraisemblablement dû à des effets de mélange vertical locaux. D'un point de vue dynamique locale, on observe par radiosondages et lidar des structures verticales de la CLA très différentes: Alors que le 7A98, la CLA culmine à 800m, on observe de larges mouvements convectifs les 8A98 et 9A98 (2300 et 2800m pour $\overline{h}_{max}$). Enfin, pour les émissions surfaciques, les 7A98, 8A98 et 9A98 étant un Vendredi, Samedi, Dimanche, une grande diversité de sources locales de polluants à la surface est observée en région Parisienne.

3 Simulation directe

La Figure 1 présente une comparaison entre les mesures d'ozone et de dioxyde d'azote effectuées à Paris (Tour Eiffel)

[1]Laboratoire de Météorologie Dynamique, - Ecole Polytechnique - 91128 Palaiseau Cedex - e-mail: menut@lmd.polytechnique.fr

Jour	**7A98**	**8A98**	**9A98**
Conditions météorologiques au dessus de Paris			
D_U (^{o}) et $\|U\|$ (m.s^{-1}) à 10 m	Nord-Est; 1.4	Est; 1.3	Sud à Est; 1.8
$\overline{h}_{max}$ (m)	800	2300	2800
T_{2m} (^{o}C) - min.(h) & max.(h)	16.5 (0500) & 31.0 (1600)	17.5 (0600) & 35.3 (1600)	18.7 (0500) & 35.0 (1500)
Concentrations d'ozone (ppb) en Ile de France et (heure TU) du pic			
Paris	60 (1600)	85 (1200) & 55 (1600)	95 (1600)
Panache urbain	125 (1600)	90 (1200) & 85 (1600)	120 (1600)
Ozone de fond	55 (1500)	70 (1200) & 55 (1600)	90 (1600)
Production Parisienne	70	20-30	30

Table 1: Revue des principales conditions météorologiques et concentrations d'ozone (ppb) au dessus de Paris pendant la POI2. Les heures (TU) auxquelles sont relevées les valeurs d'ozone à la surface sont notées entre paranthèses

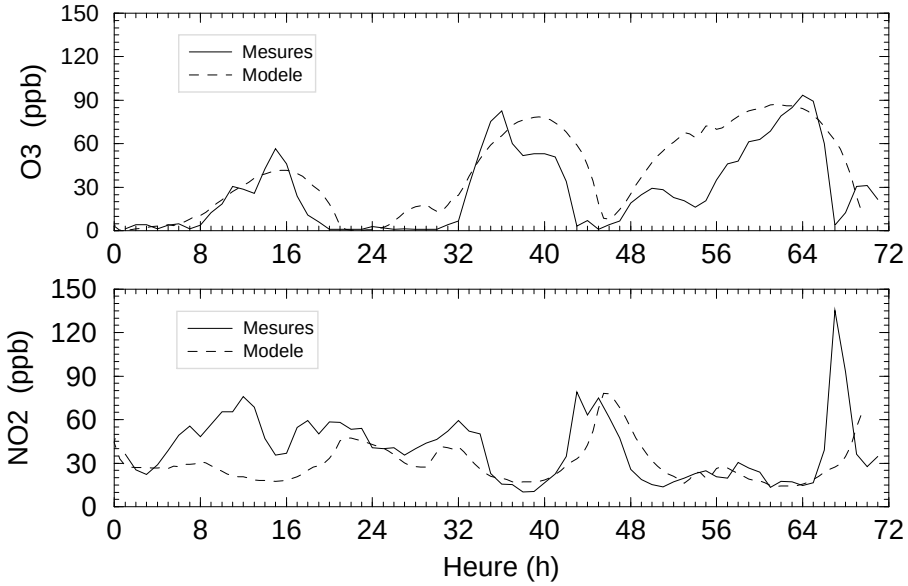


Figure 1: *Mesures AIRPARIF d'ozone (ppb) en surface du 7 au 9 Août 1998 (de 0 à 72h), à Paris, Montgé en Goèle et Rambouillet.*

et les valeurs simulées par le modèle dans la maille de surface. On note que les tendances sur les concentrations sont assez bien reproduites, hormis pour le NO_2 sous-estimé en début de période. Cela est certainement dû aux émissions employées, caractéristiques d'un jour de semaine: la réalité a montré que les émissions de cette journée pouvaient être sous-estimée, le trafic automobile ayant été important pour cette journée en région Parisienne. Le 8A98, le double pic d'ozone n'est pas clairement simulé. Cet effet est certainement dû à des processus convectifs rapides et à petites échelles qui ne peuvent être pris en compte dans nos simulations, par l'utilisation de champs météorologique ECMWF à plus grande échelle. Ce point mériterait une étude particulière avec une grille de modèle très fine.

4 Sensibilité par modélisation adjointe

Considérant la simulation directe comme représentative des observations, il est intéressant de pouvoir quantifier l'impact de tous les processus dynamiques et chimiques modélisés sur la valeur du pic d'ozone $[O_3]_{max}$ finalement simulé. Pour cela, le modèle adjoint de POLLUTO a été utilisé pour déterminer la sensibilité du pic d'ozone $[O_3]_{max}$ à 15h du 7A98 aux paramètres du modèle. Les résultats sont présentés en % / %, c'est à dire qu'une augmentation de 1% du paramètre induira n% de la valeur de $[O_3]_{max}$ (ppb), avec n la valeur présentée en ordonnée sur chaque courbe. Les résultats sont exprimés temporellement, permettant de quantifier l'impact du changement d'une donnée sur la valeur de $[O_3]_{max}$ à 15h.

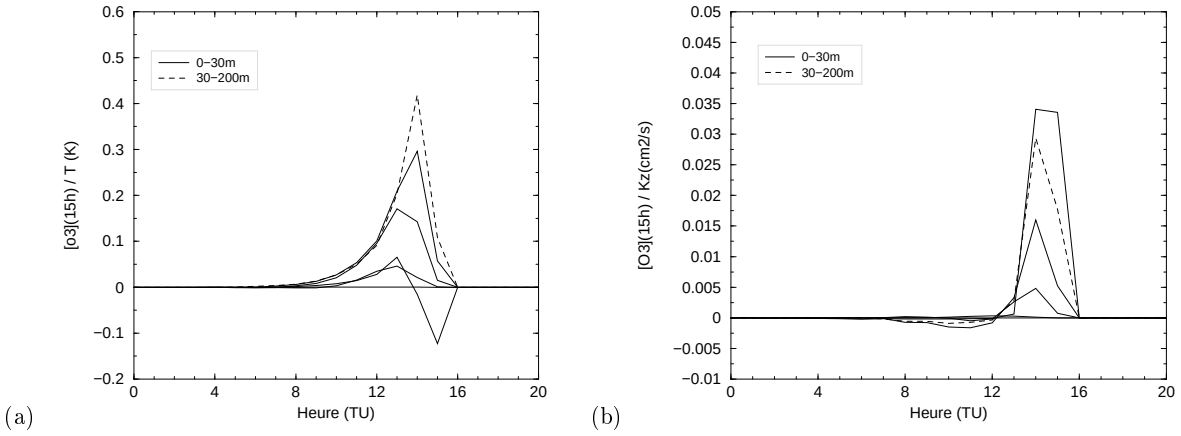


Figure 2: *Sensibilité du pic d'ozone* $[O_3]_{max}$ *(simulé à 15h le 7A98), à la température T(K) et à la diffusivité turbulente verticale* K_z *(cm²/s), en % / %.*

4.1 Sensibilité de $[O_3]_{max}$ aux processus dynamiques

Les Figures 3(a,b) présentent la sensibilité de $[O_3]_{max}$ à la température T(K) (a) et à la diffusivité turbulente verticale K_z (cm^2/s) (b). Ces sensibilités sont présentées pour la maille horizontale correspondante à la maille 'Paris', et chaque courbe correspond à un niveau vertical du modèle. La sensibilité de $[O_3]_{max}$ à la température apparait globalement positive sauf dans la maille de surface. La température dans le modèle intervient uniquement dans le calcul des émissions et des taux de réactions. Dans la maille de surface, augmenter la température juste avant l'heure de $[O_3]_{max}$ va induire une augmentation d'emissions de NO_x, principalement ayant tendance à titrer l'ozone. Quantitativement, une augmentation de 1% de la température (2 à 3K) à un niveau du modèle induira une augmentation maximale de 0.25 ppb de $[O_3]_{max}$. La sensibilité de $[O_3]_{max}$ aux valeurs de K_z montre qu'une augmentation du mélange va augmenter la valeur de $[O_3]_{max}$ pendant les deux heures avant le pic: cette sensibilité est la plus importante dans la première maille verticale, avec pour une augmentation de 1% de K_z ($0.25 \approx m^2/s$), une augmentation de 0.01 à 0.02 ppb de $[O_3]_{max}$. Assez faible, ce résultat doit cependant être relié à l'incertitude sur les valeurs de K_z nettement plus grande que pour la température.

4.2 Sensibilité de $[O_3]_{max}$ aux processus chimiques

Nous comparons ici la sensibilité de $[O_3]_{max}$ (intégrée sur la colonne) aux processus chimiques simulés dans la maille 'Paris'. Le mécanisme chimique MoCA contenant 201 réactions chimiques, nous avons retenu les dix pour lesquelles $[O_3]_{max}$ est le plus sensible, Figure 3(a). On note principalement trois réactions: (i) $NO + O_3 \rightarrow NO_2$ et (ii) $NO_2 \rightarrow NO + O_3$ constituant l'équilibre photochimique, et (iii) $NO_2 + OH \rightarrow HNO_3 + M$. Les deux réactions (i) et (ii) ont un effet opposé et, en période diurne étant rapides, montrent une sensibilité juste avant le pic. Les réactions (i), (ii) et (iii) ayant une incertitude de 10, 10 et 30% (Atkinson, 1997), on note donc qu'une modification des taux de réactions de l'ordre de l'incertitude entraine une variation de $[O_3]_{max}$ de l'ordre de $^+/_-$ 5 à 10 ppb. La Figure 3(b) présente la sensibilité de $[O_3]_{max}$ aux émissions par secteurs d'activité. On observe qu'$[O_3]_{max}$ est le plus sensible au trafic, aux solvants et aux émissions industrielles. Les émissions dites 'trafic' correspondent à la source majeure de NO_x et COV[2], alors que 'Solvants' et 'Industries' sont majoritairement constituées de COVs. La forte sensibilité négative de $[O_3]_{max}$ au trafic est donc essentiellement dûe à la titration de l'ozone par les émissions de NO. Cette titration est rapide (voir Fig. 3(a)), induisant un pic juste avant $[O_3]_{max}$. Les valeurs positives observées pour les solvants montrent qu'une augmentation d'émissions de COV augmentera la valeur de $[O_3]_{max}$; avec un effet plusieurs heures avant, montrant que l'oxidation des COV est un processus plus lent. Globalement, une augmentation de 1% du trafic entrainera une réduction de 0.25% de $[O_3]_{max}$ (tout en augmentant les concentrations en NO_x). Ceci lié aux incertitudes fortes sur les émissions, en fait un des paramètres les plus sensibles pour $[O_3]_{max}$.

5 Conclusion et perspectives

Cette étude nous a tout d'abord permis d'analyser un cas complexe de pollution atmosphérique en agglomération Parisienne avec le modèle de chimie-transport à méso-échelle POLLUTO. Nous avons calculé la sensibilité du pic d'ozone $[O_3]_{max}$ le 7A98 à 15h, à différents paramètres, thermodynamiques et chimiques, du modèle. Nous avons donc pu identifié pour chaque 'famille' de paramètres, ceux auquel $[O_3]_{max}$ était le plus sensible. Connaissant les incerti-

[2]COVs = Composés Organiques Volatils

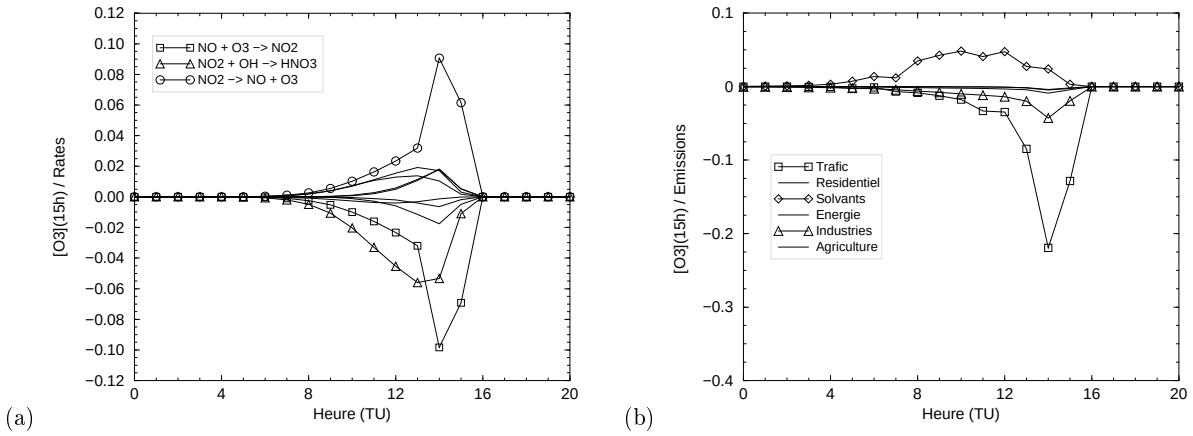


Figure 3: *Sensibilité du pic d'ozone* $[O_3]_{max}$ *(simulé à 15h le 7A98), à certaines réactions du mécanisme MoCA et aux émissions surfaciques par secteur d'activité, en % / %.*

tudes liées aux données météorologiques, taux de réactions chimiques et surtout émissions surfaciques, nous avons caractérisé les paramètres pour lesquels un approfondissement de nos connaissances doit être prioritaire: principalement les émissions à la surface. En perspectives et dans le cadre d'ESQUIF, les autres POIs vont être simulées. L'évolution atypique des concentrations durant 8A98 va être plus particulièrement étudiée, avec des champs météorologiques et turbulents simulées par un modèle dynamique à l'échelle locale. De plus, un prochain travail va être d'assimiler certaines données d'ESQUIF (mesures aéroportées et en surface d'ozone) pour retrouver par modélisation adjointe les valeurs d'émissions qu'il aurait fallu connaitre pour simuler au mieux les observations de cette POI2.

Remerciements

Remerciements à R.Vautard (LMD/IPSL), M.Beekmann (SA/IPSL), J.P. Argaud (EDF) et B. Carissimo (EDF). Ce travail a été réalisé sous contrat Électricité de France n^o 172/1K7720/IMA337. Remerciements à toutes les équipes qui participent au projet ESQUIF, notamment à MÉTÉO-FRANCE et AIRPARIF pour les mesures de surface utilisées pour ce travail.

References

[1] Atkinson R., Baulch D. L., Cox R. A., Hampson R. F., Kerr Jr. J. A., Rossi M. J., and Troe J., 1997, 'Evaluated kinetic, photochemical and heterogeneous data for atmospheric chemistry': Supplement V, IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry. *J. phys. Chem. Ref. Data* **26**, 521-1012.

[2] Aumont B., A. Jaecker-Voirol, D. Martin and G. Toupance, 1997, 'Tests of some reduction hypothesis in photochemical mechanisms: application to air quality modeling in the Paris area',*Atmospheric Environment*, **30**, 2061-2077.

[3] Menut L., R. Vautard, M. Beekmann and C. Honoré, 1999b, 'Sensitivity of Photochemical Pollution using the Adjoint of a Simplified Chemistry-Transport Model', *Journal of Geophysical Research* (in press).

[4] Vautard R., Beekmann M., Menut L. and M. Lattuati, 1999, 'Applications of adjoint modeling in urban air pollution'. *Proceedings of EUROTRAC Symposium'98*, Eds. P. M. Borrell and P. Borrell, WITPress, Southampton, 502-508.

C.5 Article ESQUIF - Annales Geophysicae

Measurements and Modeling of Atmospheric Pollution over the Paris Area: An Overview of the ESQUIF Project

Menut L.[1], **R. Vautard**[1], **C. Flamant**[2], **C. Abonnel**[7], **M. Beekmann**[2], **P. Chazette**[4], **P. H. Flamant**[1], **D. Gombert**[6], **D. Guédalia**[5], **D. Kley**[8], **M.P. Lefebvre**[7], **B. Lossec**[7], **D. Martin**[4], **G. Mégie**[2], **P. Perros**[3], **M. Sicard**[2], **G. Toupance**[3]

[1] Laboratoire de Météorologie Dynamique, CNRS, France
[2] Service d'Aéronomie, CNRS, France
[3] Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, CNRS, France
[4] Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Commissariat à l'Energie Atomique, CNRS, France
[5] Laboratoire d'Aérologie, CNRS-Université Paul Sabatier, France
[6] AIRPARIF, Paris, France
[7] MÉTÉO-FRANCE, Paris, France
[8] Forschungszentrum Jülich, D-52425 Jülich, Germany

Received: date / Revised version: **Revised version**

Abstract. The "Étude et Simulation de la QUalité de l'air en Ile de France" (ESQUIF) project is the first integrated project dedicated to the study of the processes leading to air pollution events over the Paris area. The project was carried out over two years (summer 1998 to winter 2000) to document all types of meteorological conditions favourable to air quality degradation, and in particular to photo oxydant formation. The goals of ESQUIF are (i) to improve our understanding of the relevant chemical and dynamical processes and, in turn, improve their parameterizations in numerical models, and (ii) to improve and validate existing models dedicated to pollution analysis, scenarios and/or forecasting, by establishing a comprehensive and thorough database. In this paper, we present the rationale of the ESQUIF project and we describe the experimental set-up. We also report on the first experiments which took place during the summer of 1998 involving surface networks, remote sensing instruments as well as several aircraft. Focusing on three days of August 1998, the relative contributions of long-range transported and locally-produced ozone to the elevated ozone concentrations observed during this period are discussed and chemistry-transport model preliminary results on this period are compared to measurements.

Key words. Field experiment, urban pollution, ozone episode, aircraft measurements

1 Rationale and objectives of the ESQUIF project

As in many big cities throughout the world, pollution levels in the Paris area due to concentrated activity have become a major health issue. Current predictive capabilities must be improved to enable policy makers to reach balanced decisions on emission reduction strategies. This requires a thorough understanding of the processes and factors affecting the formation of pollutants and their concentrations.

Air quality over Paris is continuously surveyed by a dedicated surface network carrying out measurements of critical pollutant concentrations (AIRPARIF). However, surface measurements are not sufficient to fully understand the pollutants dynamics and chemistry. Also, unlike cities as Los Angeles (McElroy, 1993), Athens (Ziomas, 1998), Mexico-City (Doran *et al*, 1998) where the local dynamical processes are dominant due to mountain barriers, and land-sea breeze regimes, the Paris agglomeration has a rather flat topography and is thus also strongly influenced by synoptic and local-scale meteorological conditions. Moreover, photochemical pollution in this area is actually both due to photooxydant build-up from local emissions and to large-scale transport of ozone (as studied over Boston during the North Atlantic Regional Experiment, Fast and Berkowitz, 1996) formed over other areas of Europe. The determination of their respective role, as well as several other scientific issues, requires a specific research project where numerical modeling and measurement campaigns are simultaneously performed. During the last decade, several campaigns have been carried out to study photochemical pollution at the regional scale. POLLUMET (Pollution and Meteorology) was carried out in Switzerland (1992-1994) and illustrated the influence of the Milan ozone plume (Prévôt *et al.*, 1997). BERLIOZ (Berlin Ozone) (Volz-Thomas *et al.*, 2000; Rappenglueck *et al.*, 2000) was designed to study the chemical reactions taking place in the plume of the city of Berlin (1998). LOOP-PIPAPO (Limitation of oxidants production) focussed on chemical regimes in the Po valley, over Milan (Neftel, 1999).

ESQUIF ("Étude et Simulation de la QUalité de l'air en Ile de France", a French acronym for "Air quality study and modeling over the Paris area") is such a research initiative.

* *Present address:* Laboratoire de Météorologie Dynamique, Institut P.S. Laplace, Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau Cedex, France
Send offprint requests to: Menut L.

It is the first important project dedicated to the study of pollution in this area. The particular interest of the Paris area stems from its geographical situation : It is a large city located far from other populated areas by about 200 km. It is therefore in principle easier than for other european cities to distinguish the air masses charged with locally-emitted pollutants from those charged with pollutants emitted in remote areas. This should allow one to distinguish between errors coming from boundary conditions and from model parameterizations in regional model simulations. Another geographical interest of the Paris area is its low topography, which in the absence of local forcing makes the modeling of the accumulation/dispersion of pollutants more complex (Lossec, 1992; Dupont *et al.*, 1999). More specifically, the ESQUIF project focuses on several research issues, the most important ones listed here:

- The thermodynamics of the boundary layer in and around a big city: The main questions are (a) the role of the vertical structure of the boundary layer and the turbulent mixing processes during pollution episodes, and (b) whether models are able to simulate the air flow, its vertical structure and the surface fluxes encountered during low dispersion episodes, and, if not, how to improve the various parameterizations used within the models,
- The photochemistry of pollutants: the focus here is essentially on processes modifying the radiative fluxes and thereby photolysis rates (clouds, aerosols, total ozone column),
- The transport of pollutants at the interface of the urban/regional and the continental scale: we will evaluate the concentration of ozone and its precursors both at the inflow boundaries of the domain and in the city plume,
- The physical and chemical evolution of urban and suburban aerosols and their representation in air quality chemistry-transport models.

These research issues aim at giving some answers for the following environmental issues: (i) The origin of ozone episodes in the Paris area, including the determination of the relative role of local emissions and large-scale transport, (ii) The influence of the city area on neighbouring regions, including the study of the pollutants in the plume, their aging and the horizontal and vertical extent of this plume, (iii) The determination of the photochemical regimes (NO_x or VOC limited) and their spatial distribution, and (iv) The evaluation of existing emission inventories using measurements acquired during the campaign.

The project has been initiated jointly by the Institut Pierre Simon Laplace (IPSL) and the Laboratoire Inter-universitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), and the partnership is extended to the Laboratoire d'Aérologie, the Forschung Zentrum of Jülich, AIRPARIF (the local air-quality monitoring network) and Météo-France (see Table 1). The project extended over two years (July 1998 - January 2000).

The measurement campaign started during the summer of 1998, and ending during the winter of 1999-2000: Ten episodes of 1-5 days were documented, denoted hereafter the ESQUIF IOPs, (Intensive Observation Periods). These IOP days were selected on the basis of weather forecasts favourable to degradation of air quality. Table 2 lists the main characteristics of the meteorological situations encountered during these IOPs.

Table 2. *Overview of the ten IOPs of ESQUIF from 1998 to 2000. The 'airmass' is specified in order to check its continental or maritim origin (with 'st.' for stagnation). T_{surf} and O_3 correspond to maximal surface temperature and ozone concentrations, respectively, observed over the Paris city during the diurnal day. Some additional remarks are displayed on the mean meteorological conditions observed over each whole IOP.*

IOP	Dates	Airmass	Remarks (whole IOP)
1	25/07/1998 26/07/1998	Continental 1-2 days st.	Mostly cloudy by medium and high clouds no wind
2	6/08/1998 7/08/1998 8/08/1998 9/08/1998 10/08/1998 11/08/1998 12/08/1998	Continental 2-4 days st.	Clear sky Hot temperature Light winds
3	16/06/1999 17/06/1999	Continental 3-4 days st.	Overcast after 12UT. Wind (NE) < 3 m/s
4	25/06/1999 26/06/1999	Continental 3-4 days st.	Clear sky Wind (E) ≈ 5 m/s
5	1/07/1999 2/07/1999	Maritime	Clear sky Wind (SE) ≈ 4 m/s
6	16/07/1999 17/07/1999 18/07/1999	Maritime then stagnant	Clear sky
7	24/07/1999 25/07/1999	Continental 2-3 days st.	Paris plume tracking in Brittany. Windy
8	28/07/1999 29/07/1999 30/07/1999 31/07/1999	Continental 3-4 days st.	Light wind < 2 m/s
9	07/10/1999 08/10/1999	Continental 2-3 days st.	Anticyclonic situation NO$\rightarrow$NO$_2$ experiment
10	26/01/2000 27/01/2000 28/01/2000	Continental	High NO_x concentrations Plume to West of Paris

Following the ESQUIF objectives, the campaign included aircraft and ground-based measurements. Various flight plans were defined: flights to document spatial ozone distribution in loops around the city at various distances from the center, the "city plume" flights to follow the urban plume, the "chemical regimes" flights occuring at constant latitude over the Paris area, and the "regular" flights performed to obtain a climatology of long-lived trace gas species around the Paris area.

The paper is organized as follows: in Section 2, we present the main defined experiments and the experimental strategy designed to address the scientific goals in the framework of ESQUIF. The instrumental set-up is also briefly discussed. In Section 3, the models to be used in the framework of ESQUIF are briefly described. Section 4 is devoted to the description of the meteorological conditions and experimental set-up during the two IOP's performed during the summer of 1998 and to report on results obtained during the second IOP. Chemistry-transport model results are presented and compared to measurements in Section 5. In Section 6 we discuss the perspectives of further work within the ESQUIF project.

Table 1. *List of institutes and people involved in the ESQUIF experiment.*

Institute, acronym and affiliation	Peoples involved in ESQUIF (*in alphabetical order*)
AIRPARIF (Parisian pollution network)	E.Gilibert, D.Gombert
Laboratoire Inter-Universitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA) - Univ. Paris XIII IPSL/CNRS	S.Alfaro, B.Aumont, G.Bergametti, C.Boissard, F.Brocheton, B.Chatenet, A.Dutot, A.Gaudichet, L. Gomes, C.Jambert, M.Maille, T.Marion, F.Millard, P.Perros, G.Toupance
Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE) - Commissariat à l'énergie atomique/IPSL, Saclay	B.Bonsang, P.Bousquet, H.Cachier, P.Chamaret, P.Chazette, P.Ciais, A. Foucras, D.Martin, P. Moral, C.Morfopoulos, D.Picard, M.Ramonet, R. Sarda, M.Touaty, P. Vaillant, C. Valant
Laboratoire de Météorologie Dynamique (LMD) - IPSL/CNRS -Paris & Palaiseau	H.Chepfer, P.Delville, P.Drobinski, P.H.Flamant, C.Honoré, F.Hourdin, C.Loth, L.Menut, J.Roux, R.Vautard
Météo-France (French Weather Service)	C.Abonnel, H.Bellec, D.Bernard, R.Caillou, M.Charpentier, G.Duverneuil, F.Goyon, J.C.Etienne, M.Laurens, M.P.Lefebvre, B.Lossec, M.Morera, M.Payen, V.H. Peuch, F.Pouvesle
Service d'Aéronomie (SA) IPSL/CNRS - Paris	O.Antivilo, G.Ancellet, M.Beekmann, C.Flamant, P.Genau, G.Mégie, J.Pelon, M.Pinharanda, J.P.Pommereau
Laboratoire d'Aérologie CNRS - Toulouse	D.Guédalia, R.Rosset
Forschungszentrum Jülich, D-52425 Jülich, Germany	D.Kley and METAIR

2 Overview of the experimental strategy and set-up

2.1 IOP organization and forecast

In order to trigger IOPs, several models and model outputs were used (see description below). First, we used weather forecasts issued at Météo-France and compared them to the European Centre for Medium-Range Weather Forecasts (ECMWF) and National Centers for Environmental Prediction (NCEP) forecasts. When favourable weather conditions were forecasted and when the forecast became stable (typically 2-3 days before the experiment), we checked the chemistry-transport forecast model CHIMERE (Menut *et al.*, 2000). This model is forced either by ECMWF or Météo-France meteorological variables (wind, temperature, humidity, cloudiness) and forecasts pollutant fields (ozone in particular) which were used to trigger an IOP. A particular emphasis was put on the nature of the episode (local-scale or large-scale). The availability of airplanes and instruments was also taken into account in the design of the experiment (a complete list of instruments is displayed in the Table 3). Finally, the IOPs were chosen to be meteorologically as different as possible in order to collect a large range of situations (e.g. continental air, maritime air, hot weather, stagnation conditions).

2.2 Aircraft measurements

Five aircraft (two Piper AZTECs, a MERLIN IV, the Fokker 27 "ARAT" and a DIMONA) were used to loop around Paris at various distances and to collect measurements of CO, NO, NO_2, O_3 and NMVOC's (Non-Methane Volatile Organic Compounds) as well as standard meteorological parameters. The flight plans may be defined as (1) 'local and regional' flights (Figure 1), (2) 'meso-scale' flights (Figure 2), (3) 'dedicated' flights (urban plume and chemical regimes) and (4) the 'regular' flights, devoted to the CO_2 climatology, as follows:

2.2.1 The 'local and regional' flights In order to study the local and regional pollutants concentrations around the Paris agglomeration, three majors flight patterns were designed as loops around the city (Figure 1):

- 'Urban' flights, made above the Paris "ring" (limit of the Paris city) at 500, 1000 and 1500 m AGL, aim at characterizing pollutant concentration above the main sources (traffic, industry).
- 'Suburban' flights, made at a distance of 20 km from the center of Paris, were designed to document the chemical compounds concentrations at the border of the urban area. In addition, these flights will also be used for determining the gradient of concentrations between upwind and downwind the city, in order to help evaluating emission inventories.
- The 'Ile de France' flights (from now called 'IdF' flights), made at a distance of 50 km from the center of Paris, were also designed to explore the vertical distribution of pollutants by means of soundings at 4 points in each direction from the city, and to characterize pollution at rural sites close to the city.

2.2.2 The 'meso-scale' flights The 'meso-scale' flights (from herein called 'Meso' flights) were designed to document pollutant concentration fields (ozone, in particular) at a distance of 150 km from the center of Paris (Figure 2). These flights were performed with the MERLIN aircraft (Table 4) and the flights were done from one to two times per IOP (depending on the meteorological situation). These 'Meso' flights, along with the 'IdF' flights, are to be used to provide boundary counditions for regional air quality models, and to understand the transport of pollutants at the regional scale.

2.2.3 The 'dedicated' flights The 'dedicated' flights were designed to provide a database on the whole Paris area (130 x 120 km). These data include ozone, nitrogen compounds (NO, NO_2, NO_y, HNO_3, PAN) and NMHCs (C_2 - C_4) measured by the ARAT aircraft (Table 4) in the boundary layer using a regular trajectory (5 legs of 130 km separated by

Table 3. *Description of the ground measurements deployed during the ESQUIF experiments. P, T, RH, U, V, q and z designate pressure, temperature, relative humidity, zonal and meridien components of the wind, specific humidity and altitude, respectively. O_3, CO, etc... refer to concentrations for ozone, carbon monoxyde, etc... The (*) and ($^+$) symbols referred to the instruments in the LSCE "MAS" (for Mobile Aerosol Station) and LISA "MILEAGE" mobile stations, respectively.*

Measurements	Instruments	Site	Measurements
Dynamics	Lidar	Palaiseau	ABL depth, entrainment zone depth
	Soundings	Trappes	P_z, T_z, RH_z, U_z, V_z, q_z
	Surface network	IdF	P_{2m}, T_{2m}, RH_{2m}, U_{10m} V_{10m}
	Sensors*	Paris, Saclay	T_{2m}, RH_{2m}
	Station	Créteil	T_{20m}, RH_{20m}, u_{20m},v_{20m}
Aerosol	Lidar	Palaiseau	Aerosol optical depth, extinction coefficient
	Lidar	Paris	Aerosol optical depth, extinction coefficient
	Nephelometer*	Paris, Saclay	Aerosol scattering coefficient
	Aethalometer*	Paris, Saclay	Surface black carbon concentration
	Aerosol sampling line*	Paris, Saclay	Chemical apportionment
	Particule counter*	Paris, Saclay	Aerosol size distribution ($\oslash$: $0 \rightarrow 3\mu$m)
	Diffusion battery*	Paris, Saclay	Aerosol size distribution ($\oslash$: 7nm $\rightarrow$ 0.2μm)
	TEOM balance*	Paris, Saclay	PM1 or PM10 Aerosol mass concentration
	J(NO_2)	Paris	NO_2 photolysis frequencies
	TEOM balance	Créteil	PM1 or PM10 Aerosol mass concentration
	Cascad impactor	Créteil	Aerosol mass size distribution (0.03 to 10μm)
Chemistry	SANOA	Paris	O_3, NO_2, NO, SO_2, VOC's
	SAOZ	Verrieres	O_3
	Surface network	IdF	O_3, NO_2, NO, SO_2, CO, PM_{10}
	Photometers	Paris, Palaiseau	Optical thickness, Angström exponent
		Saclay, Créteil	size distribution
	Analyzers$^+$	Créteil	O_3, NO_2, NO, PAN, NMVOC's

30 km). The aim of the chemical regimes experiment is to build a map of the area surrounding Paris with respect to the NO_x and VOC sensitivity regimes under meteorological situations typical of high pollutant levels. This is done using indicator species (Milford *et al.*, 1994; Sillman, 1995) such as O3/NO_y, O3/NO_z and O_3/HNO_3. Some other ARAT flights were designed to study the urban plume: perpendicular flight legs to the mean wind direction were performed and gave pollutants gradients in and around the city plume.

In the same manner, chemical regimes will be studied using the DIMONA flights (Lehning *et al*, 1998). The DIMONA aircraft (see Table 4 for measurements) circumnavigated the city of Paris, well inside the mixing layer, at a distance of about 30 km from the city center. Designed according to a trifold strategy, the first objective was to obtain measurements of the VOC/NO_x concentration ratios at a point close in time to the emissions. A short extrapolation to zero time will be made using the concept of chemical age (where the Chemical Age (CA) is the time integrated OH concentration from emission to the time of measurement, according to $\ln(NO_y)/(NO_x)$ = k (OH)dt = k CA, where k is the rate coefficient of oxidation of NO_2 to HNO_3.). Here, the fact is used that emissions of the oxides of nitrogen are to a large extent in the form of NO. Photochemical equilibrium between NO and NO_2 is rapidly established within 1-2 minutes and the consecutive oxidation of NO_2 to HNO_3 by OH occurs with a known rate coefficient. Then CA can be derived from the measured ratio of NO_y to NO_x concentrations. The second objective was to experimentally determine integrated NO_x and VOC emission rates over the Paris area . This can be done, once the chemical age has been determined, from quasi-continuous NO_x and VOC measurements along the circumferential flight track. As an additional parameter the mixing layer height must be known. The third objective centered around the concept of oxidant O_x (O_3+NO_2). From measurements of O_x on the circumference and using 3D wind field informations (measurements and model), it will be possible to derive the oxidant formation rate within the city and its export to the region.

2.2.4 The 'regular' flights Regional aircraft soundings in the vicinity of Orleans (48^{o}N 1^{o}E, 150 km South of Paris) have been carried out since April 1996, and since 1999 as part of the ESQUIF project. The objective of these flights is twofold : (1) to establish a climatology of long-lived trace gas species which are radiatively active (CO_2, CH_4) or intervene in the oxidyzing capacity of the atmosphere (CO, Non Methane Hydrocarbons), and (2) to establish boundary conditions of continental "background" rural concentrations of CO and Non Methane Hydrocarbons (NMHCs) before their horizontal transport over the Paris Area. This is especially important in the case of NMHCs which intervene in the formation and destruction of ozone in polluted air, and can be emitted by vegetated areas outside of the urban area. The frequency of the regional flights was biweekly and the soundings were taken approximately at mid-day, between 50 m and 3000 m. The total flight time was on the order of 4 hours and the profile itself took about 1 hour. Pressure, air temperature and relative humidity were measured routinely along the profile. Pyrex glass flasks were sampled in pair at 7 different vertical levels (from 100 to 3000m) (Francey *et al.*, 1996, Gros *et al.*, 1998, Touaty, 1999).

The time series of CO vertical profiles over Orleans shows a well defined seasonal cycle within the free troposphere, with a maximum of 190 ppb in December-January and a

Table 4. *Description of the flights measurements deployed during the ESQUIF experiments.*

Compound & aircraft	**Detection Technique**	**Detection Limit**	**Resolution Time (sec)**
ARAT INSU			
O3	UV absorption	1 ppb	1
NO	Chimiluminescence	20 ppt	30
NO2	UV photolysis + Chimiluminescence	20 ppt	30
NOy	Au-CO convertor + Chimiluminescence	20 ppt	60
HNO3	Nylon filter+ Au-CO convertor + Chimiluminescence	20 ppt	60
PAN	Gas Chromatography ECD	15 ppt	300
CO	Gaz IR filter correlation	50 ppt	30
NMVOC's	Onboard Gas chromatograph (C2 - C4)		
Black Carbon	Aethalometer	200 ng/m3	15
DIMONA			
O3	UV absorption	1 ppb	1
NO	Converter + Chimiluminescence (Luminol)	0.5 ppb	10
NO2	Chimiluminescence (Luminol)	0.5 ppb	10
NOy	Converter + Chimiluminescence (Luminol)	0.5 ppb	10
HNO3	Converter + Chimiluminescence (Luminol)	0.5 ppb	10
PAN	Converter + Chimiluminescence (Luminol)	0.5 ppb	10
CO	IR absorption		
NMVOC's	In situ Gas chromatography (C4 - C10)		
MERLIN IV Météo-France			
O3	UV absorption	2 ppb	7
NO	Chimiluminescence	100 ppt	30
NOy	Mo convertor + Chimiluminescence	150 ppt	30
CO	Gaz IR filter correlation	50 ppt	30
AZTEC Météo-France			
O3	UV absorption	2 ppb	5
NO	Chimiluminescence	1 ppb	50
NOy	Mo convertor + Chimiluminescence	1 ppb	50
CO	Glass Canisters + Gas chromatography		
NMVOC's	Glass Canisters + Gas chromatography (C2 - C7)		
CO2, δ^{13}C, δ^{180}O	Gas chromatography + mass spectroscopy		
AZTEC CEA-LSCE			
O3	UV absorption	2 ppb	7
NO2	Luminol Chimiluminescence	100 ppt	1
CO	Gaz IR filter correlation	75 ppb	30
CO	inox flasks + Gas chromatography		
NMVOC's	inox flasks + Gas chromatography (C2 - C7)		
Black Carbon	Aethalometer	200 ng/m3	15
CO_2	pyrex flasks + IR absorption		
CH_4	pyrex flasks + Gas chromatography		

minimum of 90 ppb in June-July-August. Free-tropospheric air is representative of Western European continental background air, where industrial activities, heating and transportation emit CO throughout the year while CO is destroyed by OH radicals during the summer. There is also a well defined seasonal cycle within the Atmospheric Boundary Layer (ABL), although the variability of local sources and of their mixing within the air column during the same day does not allow the sporadic profiles to define a real "climatology" of CO near the ground. Large accumulations of CO (up to 350 ppb) below 1000 m are discernable in winter. In summer the CO gradients between the surface and the troposphere is reduced, likely due to to vigorous mixing and dilution of the surface sources into the upper layers.

2.2.5 Ozone analyzer comparisons Because ozone is the key compound of the campaign, different analyzers were used during the ESQUIF experiment. Thus, it was necessary to intercompare and calibrate them in order to construct a homogeneous database. The intercomparison was performed during the watch period on July, 27 1999 (between IOP7 and IOP8). Two kinds of comparisons have been carried out. The first concerned the comparison in a laboratory (LSCE) and the second was an in-flight comparison. Laboratory comparisons were made between the 'Thermo Electron' ozone analyzers (ARAT aircraft, LISA and LSCE/CEA mobile stations, see Tables 3 and 4) and a Thermo Electron calibrator 49PS analyzer. It was found that the instruments had less than 5% calibration difference. The in-flight comparisons (MERLIN, Aztec LSCE and Aztec Météo-France) were performed on July 29, 1999, at two different altitudes (150m and 900m) when the aircraft flew on patrol. The detailed data are still being processed.

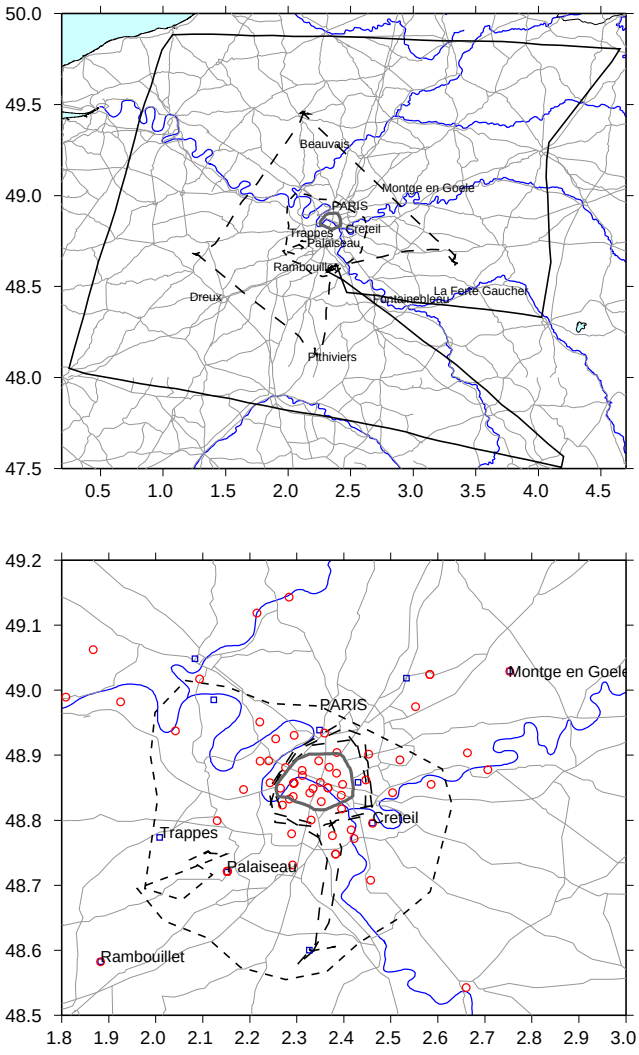


Fig. 1. *The flights plans over the Paris area (the city of Paris is located at the center of the map). The symbols, 'squares' and 'circles', indicate the Météo-France and AIRPARIF surface stations (bottom), respectively. Typical flight patterns for 'Urban' (bottom), 'Suburban' (top and bottom), 'IdF' (top and bottom) and 'meso' (top) flights are given by the inner solid line, dotted line and dashed lines. The city names indicate locations of the main IOPs measurements on the regional Figure (bottom).*

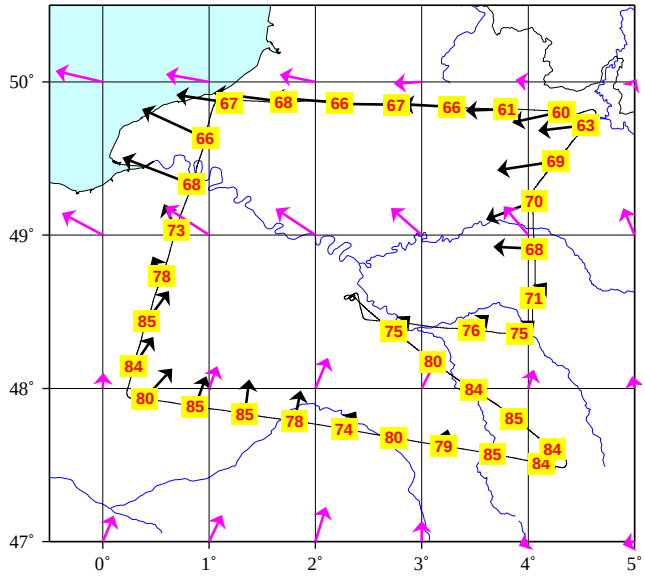


Fig. 2. *A typical meso-scale flight pattern. As on the Figure 1, the city of Paris is at the center of the map. Values displayed on the Figure indicate ozone measurements (ppb) performed by the MERLIN aircraft on the 9A98 (0451-0826 UTC, 900m). Black vectors indicate the wind speed and direction along the flight trajectory, and gray vectors indicate the wind field modelled with the ARPEGE model.*

2.3 Ground-based measurements

2.3.1 Network measurements The AIRPARIF air quality network consists of more than 70 automatic stations performing continuous surface measurements of O_3, NO, NO_2, SO_2, CO and PM_{10} concentrations (denoted as small circles in Figure 1 at three types of locations: urban-polluted, urban background and rural.). The Météo-France meteorological surface network performs hourly measurements of temperature, relative humidity and pressure (hPa) at 2 m above ground level (AGL), along with the wind speed and direction at 10 m AGL (small squares on the Figure 1). As a first step, those measurements are used for model validation (see Section 5).

2.3.2 Chemical and aerosols measurements In addition to aircraft and air quality network measurements, several ground-based instruments were operated during the ESQUIF IOPs, and for some of them, during the whole summer.

In the center of Paris, high frequency (2Hz) measurements of O_3, NO, NO_2, SO_2, HNO_3 and Volatile Organic Compounds (VOC's) concentrations were made routinely by a differential optical absorption spectrometer operating in the visible and the ultra-violet range (the "SANOA" instrument, french acronym for 'Systeme d'ANalyse par Observation Active'). At the same location, measurements of NO_2 photolysis rates were performed from a JNO_2 radiometer. In addition, measurements were performed from the "Mobile Aerosol Station" instrumented van (MAS, in Table 3) in order to characterize the urban aerosols. The equipment included sampling lines for total aerosol and carbonaceous aerosol mass concentrations, a JNO_2 radiometer, an aethalometer, a nephelometer, a condensation nucleus counter and $PM_{2.5}$ and PM_{10} devices. This van was used at several place, depending on the experiment: for example, in the Paris city center during the IOP6 and in Saclay during the IOP7 (in conjunction with the aerosol measurements performed with the ARAT aircraft during these periods). During the entire summer of 1999, two multi-spectral photometers (Holben *et al.*, 1998) were used to measure aerosol spectral properties over Paris and Saclay. As aerosol optical properties are directly dependent on their age and primary sources, differences between the spectral dependency and the Angström exponent enable one to characterize

the aerosol regional transport. For example, during IOP7, in which Saclay was under the Paris plume, urban aerosols were compared with rural ones. Around noon, the urban optical thickness was twice as large as the rural one, while at the end of the day, optical thickness was comparable. For this case, we hypothesize that the urban aerosol, mainly generated by car traffic (black carbon and organic carbon), was advected over Saclay.

In the suburb of Paris, integrated ozone content was measured in Verrières (20 km, southwest of Paris) by a spectrometer operating in the visible and the ultra-violet (SAOZ, french acronym for "Système d'Analyse par Observation Zénithale") twice a day, at dusk and dawn. This integrated ozone column is an important input parameter for an exact calculation of $J(O_3^{1D})$ photolysis frequencies with radiative transfer models. In addition, aerosols size distributions and composition (as well as their optical properties) were characterized in Saclay (25 km, southwest of Paris) using a nephelometer, an aethalometer and a condensation nuclei counter as well as total aerosol filters and black carbon filters.

2.3.3 Backscatter lidar measurements Two upward-looking backscatter lidars operating at a wavelength of 0.53 μm were deployed in the center of Paris and in Palaiseau (25 km southwest of Paris). The lidar was intended to document some of the key parameters relevant to (i) the ABL dynamics, i.e., the ABL depth and entrainment zone depth, (ii) radiative budget i.e, optical depth, and (iii) oxidation/production of photochemical species, i.e., extinction coefficient profiles (which are relevant to the actual photolysis rate), with a vertical resolution of 30 m. In addition, a pyranometer and a pyrgeometer (for measurements of infrared and longwave radiations), a sonic anemometer (turbulence), and pressure, humidity and temperature measurements were performed simultaneously to lidar measurements at Palaiseau. In addition, a differential absorption lidar (ALTO, acronym for "Airborne Lidar for Tropospheric Ozone", Ancellet and Ravetta, 1998) was operated during the IOPs of summer 1999 at the Palaiseau site in order to continuously record the tropospheric ozone profile up to 5 km height.

2.3.4 Soundings The vertical thermodynamical structure of the atmosphere in the Paris area was documented by means of soundings performed by Météo-France in Trappes (25 km southwest of Paris). Temperature, relative humidity, pressure and wind speed and direction soundings were measured twice daily at 0000 and 1200 UTC. During some IOPs, additional soundings were performed every three hours at the Trappes site. From temperature, specific humidity and wind measurements, Richardson number and potential temperature profiles can be obtained which are then used to compute the diurnal evolution of the depth of the ABL. The ABL depth cycle can in turn be compared to that derived from lidar measurements.

3 Overview of numerical models

3.1 Meteorological models

Two meso-scale models, MERCURE (Souffland, 1985) and Meso-NH (Lafore *et al.*, 1998) will be used to perform simulations of the meteorological conditions on domains ranging from 100×100 km^2 to 500×500 km^2, centered on Paris. Horizontal and vertical resolutions may be adapt from 1 to 10km and from 10 to 50m, respectively. These models have already been used for simulating the air flow over Paris (Menut *et al.*, 1999a and Tulet *et al.*, 1999 for Mercure and Meso-NH, respectively). Realistic meteorological boundary conditions for these meso-scale models will be provided by the ECMWF and ARPEGE (Météo-France) analyses. In addition, a zoomed version of the Laboratoire de Météorologie Dynamique (LMD) general circulation model (LMDz, Hourdin and Armengaud, 1998) was also used (Hourdin *et al*, 2000). The size of the grid cell characterizing Paris in this model is 50×50 km^2. The grid size increases away from the center of the domain, and the model uses ECMWF for boundary conditions.

3.2 Chemistry-Transport models

The meteorological fields provided by the models decribed in the previous section will be used as inputs to the models presented here. At the local scale, the urban CHIMERE model (Vautard *et al.*, 1999; Menut *et al.*, 2000) was used as a forecast (Vautard *et al.*, 2000) and analysis tool. It is a more realistic adaptation of the box model approach proposed by Jin and Demerjian (1993) to the Paris area. It uses the MELCHIOR chemical mechanism of Beekmann and Lattuati (2000). At the meso-scale, the models used will be Meso-NHC (Tulet *et al.*, 1999), A_3UR (Jaecker-Voirol *et al.*, 1998) and POLLUTO, which are coupled to meteorological models Meso-NH, MERCURE and ECMWF data respectively. The chemical mechanism MoCA (Aumont *et al.*, 1997) of A_3UR has already been tested over Paris.

In addition, modified versions of CHIMERE, with an Eulerian grid, are currently being developed: namely a meso-scale version to perform simulations on a 150x150 km^2 domain around Paris with a horizontal resolution from 6 to 10km and a continental version over western Europe, with a 1/2 degree resolution. modeling results presented in this paper have been performed with the meso-scale chemistry transport model (CTM) POLLUTO. POLLUTO, is a three-dimensional chemistry-transport model using a cartesian mesh. The domain is defined in order to have the city of Paris (the most urbanized area) at the center of the horizontal mesh and is composed of $15\times9\times6$ nodes in the x-y-z directions, respectively. The model is forced by the ECMWF first guesses (6-hour forecasts). These meteorological fields are re-interpolated over the studied domain in time (one hour frequency) and space (with an horizontal resolution of 10 km and ranging from 0 to 2700 m vertically). To account for thermodynamic processes, POLLUTO requires mass fluxes, temperature, density, specific humidity and cloudiness (for chemistry) as inputs. At each grid point, turbulence parameterizations are used in order to retrieve vertical turbulent diffusiv-

Table 5. *Overview of the meteorological conditions over Paris and maximum surface ozone concentrations in representative locations during the IOP 2. The background and plume concentrations are from the AIRPARIF stations in Montge en Goele and Rambouillet, respectively. The times were the maximum of ozone occured are given in parentheses.*

Day	**7A98**	**8A98**	**9A98**
Meteorological conditions over Paris			
Wind direction (from)	N-E	E	S to E
Wind speed at 10 m ($m\,s^{-1}$)	1.4	1.3	1.8
Maximum ABL depth (m)	800	2300	2800
Temp. at 2 m (^{o}C) - low	16.5 (05)	17.5 (06)	18.7 (05)
Temp. at 2 m (^{o}C) - high	31.0 (16)	35.3 (16)	35.0 (15)
Ozone concentrations (ppb) over the Ile de France (IdF)			
Paris	60 (16)	85 (12) 55 (16)	95 (16)
Urban plume	125 (16)	90 (12) 85 (16)	120 (16)
Background	55 (15)	70 (12) 55 (16)	90 (16)
Production by Paris	70	20-30	30

ity profiles, surface friction velocity for dry deposition (Wesely, 1989). The gas-phase chemistry mechanism is MoCA and the adjoint part of the whole model is developped, and currently used for sensitivity analysis (see Menut *et al.*, 2000 for the adjoint principle). Hourly values of surfacic anthropic emissions are given for 15 primary pollutants, using two data sources: the CITEPA (1993) inventory, providing annual totals of emissions of NO_x, SO_2, CO, CH_4 and NMVOCs (non speciated), and the GENEMIS (1994) data base, used for NMVOC speciation and temporal disagregation of annual totals to hourly values.

The MOCAGE model (Peuch *et al.*, 1999), currently developped at Météo-France/CNRM, will be used to provide chemical boundary conditions at continental scale. Finally, as a complement to all previous Eulerian models, the Lagrangian model, MELCHIOR (Beekmann and Lattuati, 2000) was used for analysis of pollutant trajectories over Europe.

4 IOP2 of ESQUIF: Data analysis

The ESQUIF experiments performed during Summer 1998 have been designed to address more specifically the following questions: (i) what are the relative contributions of local production and long-range transport to the ozone concentrations measured over the Paris area during pollution events and (ii) what is the impact of the vertical boundary layer structure on ozone build-up over the Paris area? In this section, we perform preliminary analyses in order to illustrate how ESQUIF data can be used to address these questions.

In this paper, we focus on IOP 2 which lasted three days, from Friday to Sunday 7-9 August 1998 (hereafter called 7A98, 8A98 and 9A98, respectively, Table 5). This period (including 10 and 11 August 1998) corresponded to the highest ozone concentrations recorded during the whole summer of 1998. As the experimental set-up was optimum during 7A98, 8A98 and 9A98 (including aircraft measurements), we focus our analysis on these three days.

In order to understand the origin of air masses advected into the Paris area, a series of 7 day back-trajectories were calculated. These trajectories used the wind field as diagnosed by ECMWF first guesses. During the convective period, air parcels are well mixed within the boundary layer. Hence neither constant-altitude trajectories nor trajectories following the mean 3-dimensional wind field would be realistic. In order to overcome this problem, air trajectories were assumed to undergo a random altitude change every hour during the convective period (0900-1800 UTC). They were nevertheless bounded to stay between 0 and 1500m. Fifty back-trajectories are calculated in this way (due to the convective processes, an ending point does not correspond to the same origin. In order to taken into account these several origins, fifty trajectories are studied). Figure 3 represents these "back-plumes" ending in Paris during the three IOP days and the day prior. On 6A98 and 7A98, the air mass has a maritime origin, while on 9A98 it has travelled over the British Isles as well as Belgium, the Netherlands and Luxemburg. We thus expect that on day 9A98 a significant part of ozone measured over Paris originated from precursors emitted over Northern Europe, while on day 7A98, most of the pollution was locally produced.

4.1 Regional ozone formation and continental transport

In order to quantify the amount of ozone produced in large cities such as Paris, one cannot use measurements taken within the Paris city limits since ozone formation is usually maximum in the city plume, about 50 km downstream of the Paris city (see for instance Tulet *et al.*, 1999).

On 7A98, the urban plume was observed southwest of Paris from aircraft and surface measurements. In this region, ozone concentrations measured by the MERLIN aircraft (Table 6) at about 500 m AGL reached about 110 ppb at the end of the afternoon, while those encountered in the northeast side of the city were about 60-70 ppb. Therefore, photochemical ozone production from local emissions was at least about 50 ppb during this day. The aircraft looped 6 times around the city during the afternoon on the same trajectory. Thus, one can plot, at each trajectory point, a time series of the ozone concentrations.

We represent in Figure 4 this time evolution for four selected points. The first (second) location, in the northeast (southwest) of Paris, is used to characterize the ozone concentration upstream (downstream) of Paris. The other two locations (southeast and northwest of Paris) are chosen such as to document ozone concentrations in the cross-wind direction. These locations are further referred to as NE, SW, SE and NW (Figure 4). On the lee side, downwind of Paris, the ozone increase is very pronounced while on the upwind side concentrations do not vary much during the afternoon. At the two other locations, concentrations reach intermediate values, with a peak occurring earlier than in the plume. The same behaviour is observed from ground stations. At Montgé en Goële (about 40 km NE of Paris), peak concentrations reach about 60 ppb while at Rambouillet (soutwest of Paris), peak

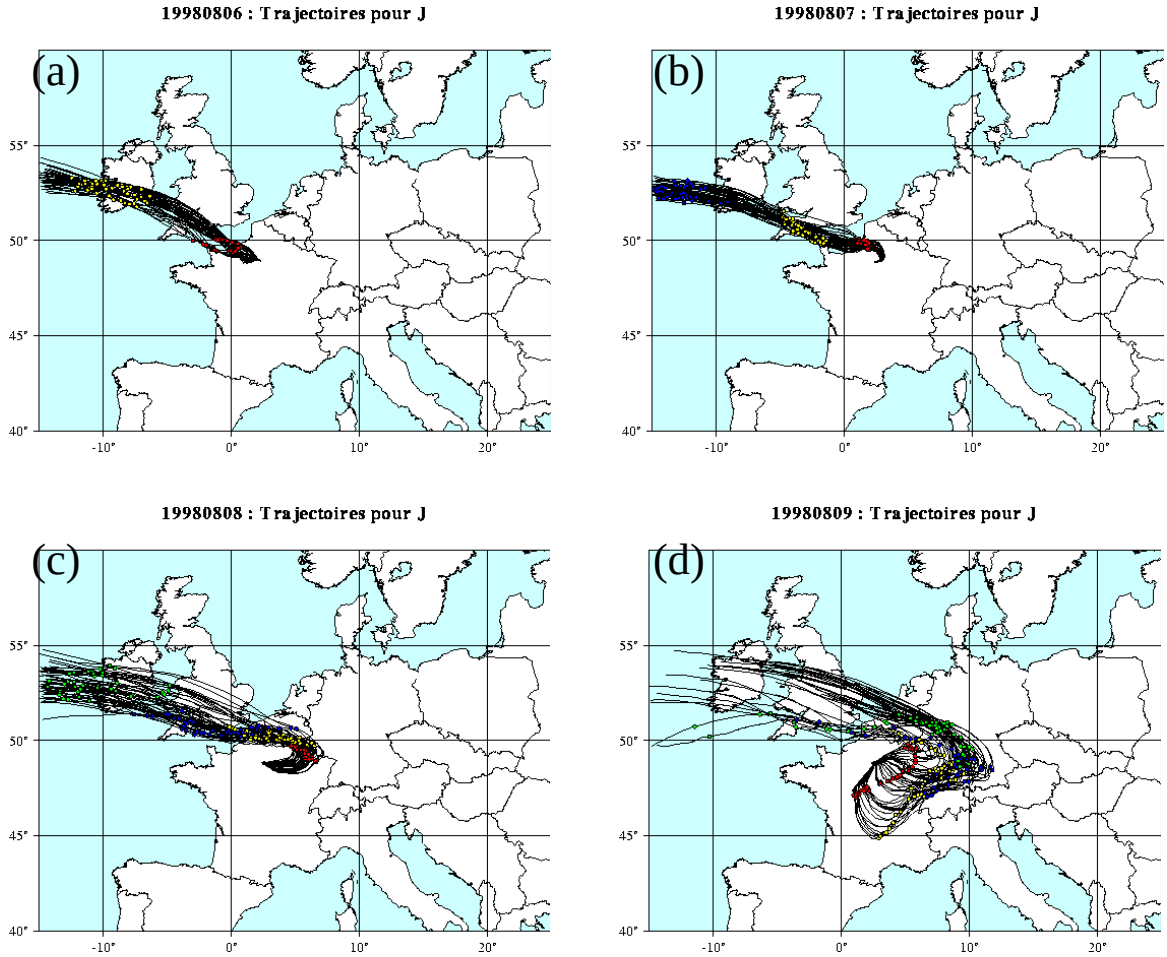


Fig. 3. *Back-trajectories ending in Paris on (a) 6 August 1998, (b) 7 August 1998, (c) 8 August 1998 and (d) 9 August 1998.*

Table 6. *Aircraft operations during the IOP 2. 'Loops' refers to the number of circles made around Paris during the flight.*

Aircraft	Day	Time period (UT)	Flight type	Loops	Levels (m)
MERLIN	7A98	0609-0711	Suburban	1	500
	7A98	1224-1540	Suburban	6	500
	8A98	0454-0832	Meso	1	900
	8A98	1232-1448	IdF	1	500
	9A98	0451-0826	Meso	1	900
	9A98	1254-1513	Suburban	5	500
AZTEC-MF	7A98	0725-0817	Urban	3	300, 900, 1500,1650
	7A98	1444-1542	Urban	3	300, 900, 1500,1650
	8A98	0558-0837	IdF	1	165, 330, 500
	8A98	1158-1255	Suburban	1	500
	8A98	1443-1534	Suburban	1	500
	9A98	0556-0852	IdF	1	165, 500, 1650
	9A98	1314-1625	IdF	1	165, 500, 1650
AZTEC-LSCE	7A98	0727-0919	IdF	1	300, 600, 1500
	7A98	1320-1522	IdF	1	300, 600, 1500

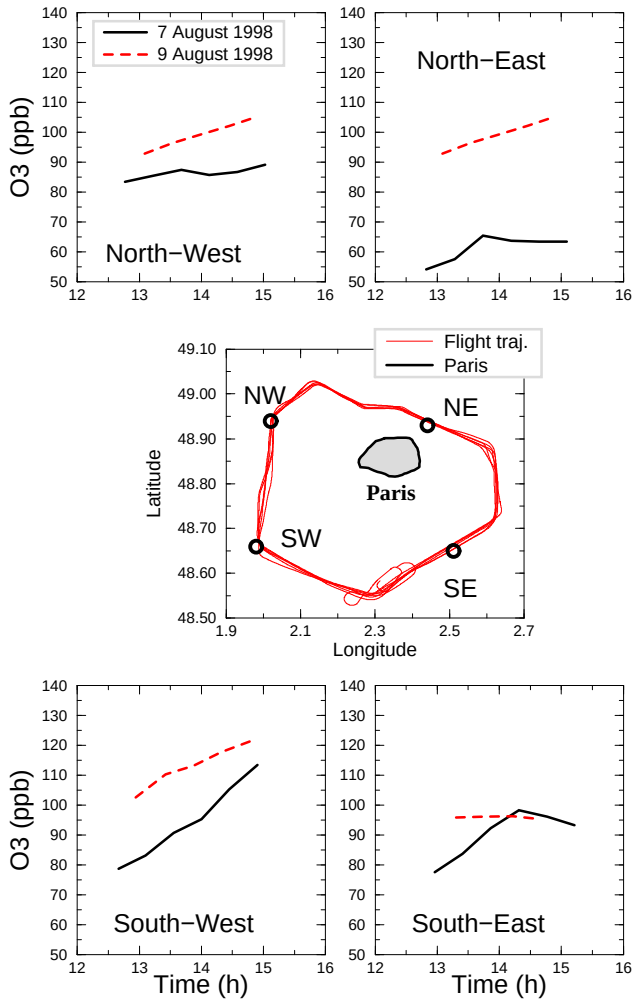


Fig. 4. *Aircraft measurements of ozone, on 7A98 and 9A98, at 500 m AGL. The central box presents the city of Paris with the 'Suburban' flight trajectories superimposed. Also shown are the four representative locations selected to conduct the pollution analysis (NW, NE, SE and SW, see text for explainations). The time evolution of the ozone concentration measured in these locations are presented in the surrounding boxes.*

values are of the order of 125 ppb (see Figure 8). In the urban area, concentrations are similar to upstream values.

On 8A98, the surface concentrations measured at all stations peaked around 1200 UTC which is quite unusual (as peaks are generally observed around 1500 UTC over the Paris area). A second maximum of ozone concentration is observed at the expected time (1600 UTC). In the afternoon, background values in Montgé en Goële are larger than on 7A98. The plume occurs more westward, due to light easterlies. By comparing upstream and downstream values (not shown) we conclude that the ozone production is approximately 25 ppb.

On 9A98, the evolution of the ozone concentration measured at 500 m AGL during the 5 'Agglo' flights exhibit similar trends in the NE, NW and SW locations (Figure 4), the values in the SW location being approximately 10 ppb larger. The background concentrations are much larger than on 7A98

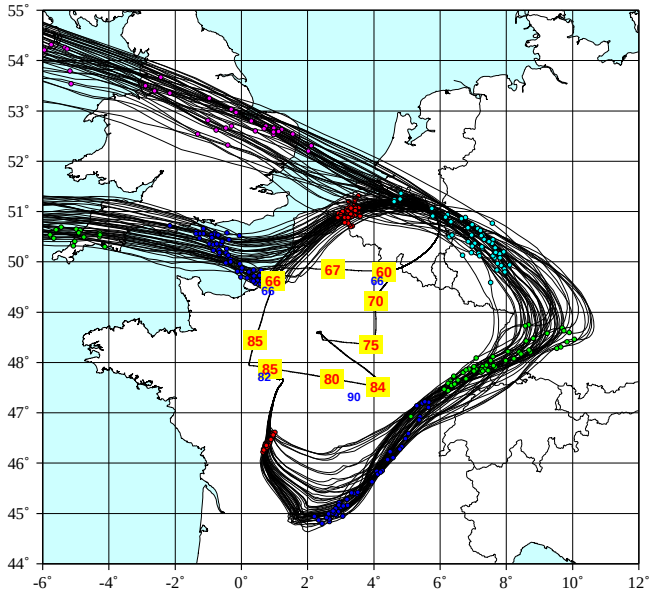


Fig. 5. *Aircraft measurements performed during the Meso flight performed on 9A98 during the morning (0451-0826 UTC): boxes indicate the ozone concentrations (ppb) at 900m. The two sets of back-trajectories ending at the northeast (with $[O_3]$=66ppb) and southwest (with $[O_3]$=82ppb) corners of the Meso flight (9A98 at 0600 UTC) are estimated from back-trajectories modeling. Each point corresponds to 24h steps before the ending time, showing the air masses trajectories and the time spent above urban and/or rural areas.*

and 8A98. Mean ozone concentrations differences between downwind and upwind of Paris are about 30 ppb.

Concentrations of ozone measured along the Meso flight were also very interesting (Figure 2): The flight altitude was about 900 m AGL, above the rising mixed layer, early in the morning. High concentrations (80-90 ppb) were found in the southern branch while in the northern branch concentrations were moderate (60-70 ppb). The explanation of such trends can again be given in terms of backtrajectories.

Figure 5 shows the backtrajectories, calculated with the same model as above, arriving at the northeast and southwest corners of the Meso flight trajectory. The air mass arriving at the northeast corner originates from the ocean, before spending about 24 hours above continental polluted areas (Benelux). The air mass arriving at the southwest corner has travelled above central England, Benelux, western Germany and central-east France. It has spent more than four days over continental areas, which apparently causes the higher ozone concentrations. It is noteworthy that during the two days before arrival, the air masses arriving at the southwestern corner of the Paris metropolitan area, essentially crosses rural areas, but with potentially high biogenic emissions, especially given the hot temperatures at this time (about 30-35^{o}C). The relative importance of biogenic versus anthropogenic continental emissions will be inverstigated within the ESQUIF project on a modeling basis, and will be reported in a future article.

The important point here is that these measurements demonstrate that high ozone concentrations can be found over rural areas remote from important urban sources, and eventu-

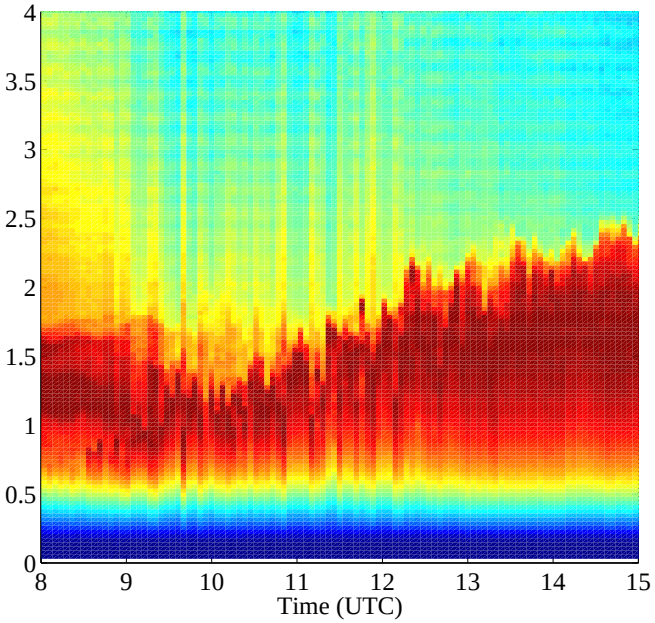


Fig. 6. *Atmospheric reflectivity at a wavelength of 0.53 μm as obtained from the backscatter lidar located in Palaiseau during 8 August 1998.*

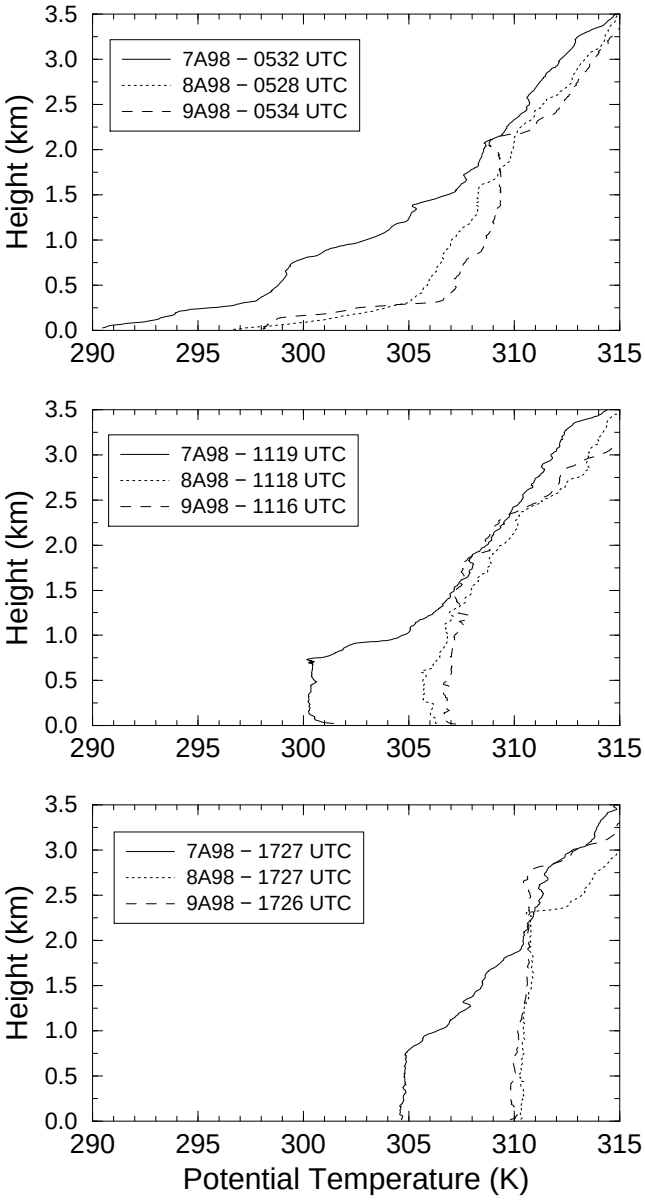


Fig. 7. *Potential temperature soundings performed in Trappes, 30 km to the southwest of Paris on 7-9 August 1998.*

ally be transported into urban areas, together with other non-oxidised precursor species.

4.2 Impact of the vertical boundary layer structure for the ozone concentrations measured over the Paris area

In addition to horizontal transport and chemical processes, the accumulation or dispersion of pollutants emitted at the surface is also driven by the convection processes within the ABL.

On 7A98, the ozone concentrations in Montgé en Goële and Paris are moderate (see previous section). However, the concentrations measured in Rambouillet at the surface and at 500 m AGL were the largest measured during the IOP. On this day, the maximum ABL depth is observed at 800 m around 1200 UTC which is much shallower than on 8A98 and 9A98 and is not representative of what is generally observed during the summer. Moreover, it remains constant for the rest of the afternoon. Meso-scale simulations were done with the Meso-NH model showing that this atypical situation was mainly due to large-scale subsidence over the Paris area. It is interesting to notice that the low ABL height was associated with the strongest ozone gradients between the city and the plume, although we cannot conclude directly that low ABL heights favours local ozone production. Indeed several effects are combined: the first IOP day, 7A98, is a Friday while the rest of the IOP occurs during the weekend, for which the emission pattern is significantly different; the second is that urban ozone concentrations can be lower when the ABL is low due to ozone titration by NO emissions; and third, in a shallow ABL higher aerosol concentrations may alter the photolysis processes in the urban area, making the city-plume gradient higher. All these hypotheses will be tested using numerical modeling, and will be reported in future articles.

On 8A98, the 0830 UTC temperature sounding (not presented here) exhibited a synoptic inversion at 1300 m which was also observed on the lidar-derived atmospheric reflectivity (Figure 6) measured in Palaiseau (approximatively halfway between Paris and Rambouillet). The diurnal evolution of the lidar signal shows the maintenance of an elevated polluted layer (from 600 and 1300 m) between 0800 and 0900 UTC which was decoupled from the surface by the nocturnal inversion (the height of the nocturnal temperature inversion was observed at 600 m on the 7A98 2318 UTC sounding). Around 1000 UTC, the residual layer was absorbed by the growing ABL. Surface ozone concentrations

measured in Rambouillet did not exhibit a sudden increase at this time period which could mean that the ozone concentration in the residual layer was small. The surface ozone concentration in Rambouillet increased until 1200 UTC while the ABL height rose to approximately 2300 m (from lidar data and temperature soundings) until 1700 UTC. The concentration decrease between 1200 and 1700 UTC could be explained by entrainment of low ozone background concentration into the ABL. This is in agreement with the fact that the previous day's boundary layer was rather low and that air masses entrained into the ABL thus have not encountered for the chemical ozone production the day before.

On 9A98, the ozone concentration in Rambouillet and the ABL depth increased until 1700 UTC (Figure 8 and Figure 7, respectively). However, the previous day's ABL was also high, explaining high ozone concentrations found at high altitude. Ozone peaks were much later than the previous day, since the dilution effect was not as effective on this day. We also note an increase, during the afternoon, in the background ozone (see on Figure 8 the Montgé-en-Goële station), which could also explain the general increase of all ozone concentrations at the end of the afternoon. Again, definitive conclusions can only be given after numerical simulation of the episode using both regional and continental scale models.

5 IOP2 of ESQUIF: Model analysis

The first goal of analysis modeling is to determine if CTM models are able to reproduce a complex pollution event as the one observed during IOP2. The simulation was performed from 7A98 (0000 UTC) to 9A98 (2300 UTC). In order to account for small-scale surface heterogeneities, ECMWF profiles were interpolated to the surface using observed temperature and pressure data (from surface stations). Ozone concentrations resulting from the three-dimensional simulations are compared to those measured by surface stations on an hourly basis. In Figure 8, comparisons are displayed for Paris (top), Montgé-en-Goële, northeast of Paris (middle), and Rambouillet, southwest of Paris (bottom). For the three locations, the agreement is fair over the three days. In Paris, on 7A98 and 8A98, concentrations are representative of the averaged observed concentrations, and on 9A98, in Paris, one notes a model underestimation at the end of the day. In Montgé-en-Goële, the model fits the observations well which are representative of background ozone advected over the whole simulated domain. Over Rambouillet, on 8A98 and 9A98, the model fits well the surface ozone concentrations, but some discrepancies appear on 7A98 where the plume intensity is underestimated. In order to understand this underestimation, we turn to Figure 9 which displays a map of simulated ozone (in ppb, at z=500 m AGL, on 7A98 and at 1500 UTC) over the Paris area.

These simulated ozone values are compared to aircraft ozone measurements, performed at the same period. The plume amplitude is well reproduced, but it is slightly shifted southward compared to observations. The discrepancies between modelled and observed values may be explained in terms of the mean meteorological forcing fields used: the ECMWF inputs correspond to the mean flow over the whole domain, without topography at small scale. Errors induced

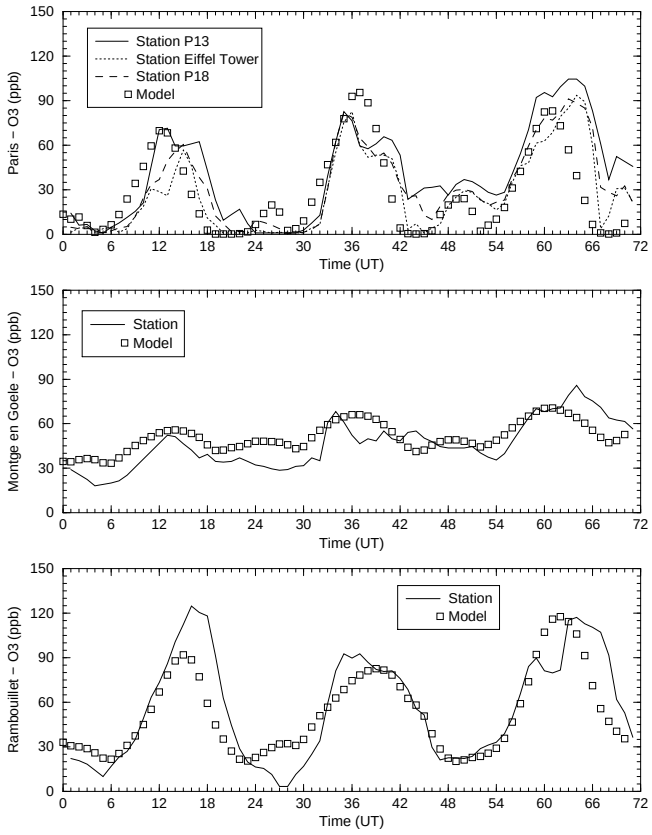


Fig. 8. *Surface ozone concentrations (ppb) measurements by AIRPARIF from 7 to 9 August 1998 (from 0 to 72h) in Paris (top), Montge en Goele (middle), and Rambouillet (bottom). The Montge en Goele and Rambouillet suburban stations are located to the northeast and southwest of Paris, repectively. Results from the CTM model are added at each location for comparison with in-situ measurements*

using these meteorological fields may be of the order of a few percent for wind speed and direction. The next step to improve the analyses performed with POLLUTO will be to use simulations made by a fully mesoscale model, such as Meso-NH in order to account for small-scale topography and more accurate turbulent effects. This step is currently in preparation.

6 Summary and conclusion

The objectives and the experimental set-up of the ESQUIF project have been presented. Numerous ground and airborne measurements have been acquired in the course of 10 IOPs, which cover a variety of meteorological situations leading to air pollution in the region of Paris. This project is part of a series of European projects dedicated to atmospheric pollution which have been undertaken recently. With respect to the other projects, one outstanding goal of the ESQUIF project is to implement a thorough data base which would include the measurements as well as model simulations. This data base exists (*http://www.lmd.ens.fr/ESQUIF/*) and will be available

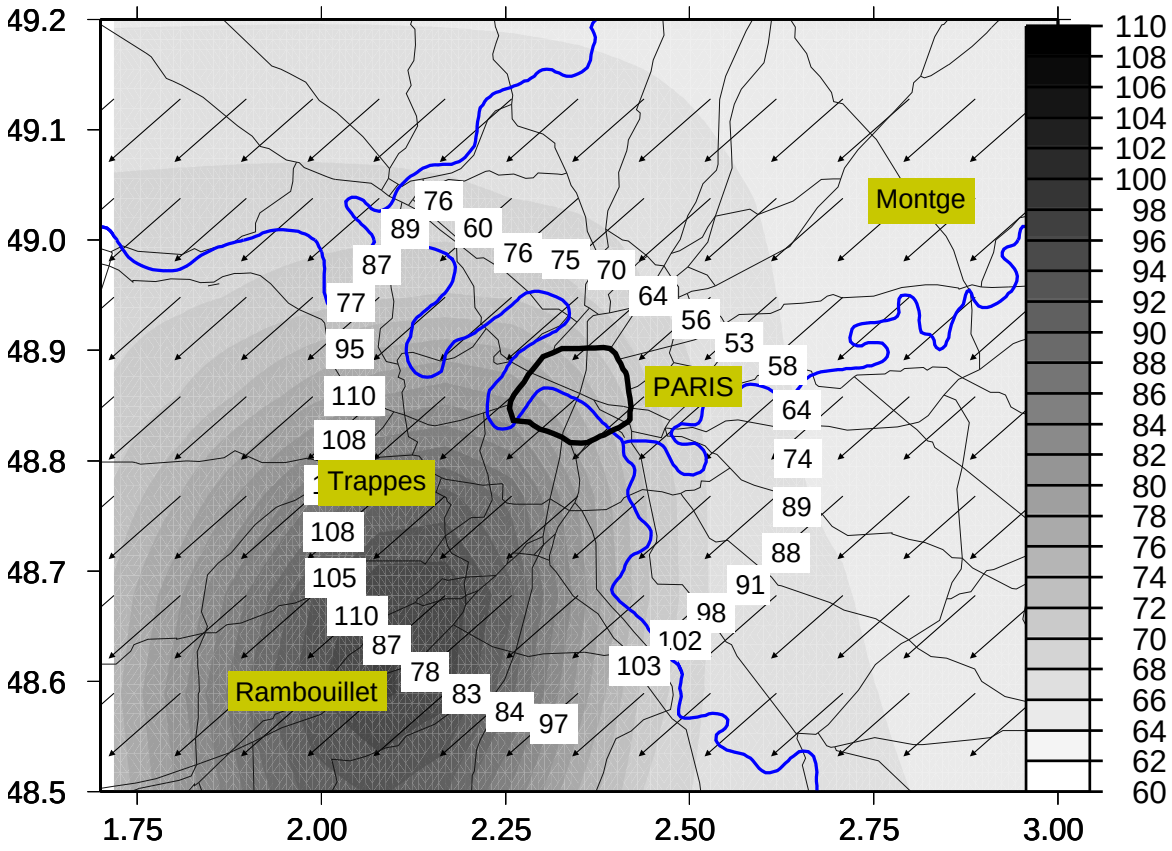


Fig. 9. *Measurements and model comparison for [O_3] (ppb) concentrations on 7A98 at 500 m AGL and 1500 UTC. The city of Paris is at the center of the model domain, and the concentrations are representative of the vertical box model at z=500m. The aircraft measurements were performed during a 'Suburban' flight (7A98, from 1430 to 1500 UTC, with the MERLIN aircraft, see Table 6) and [O_3] (ppb) measurements are superimposed along the flight trajectory. Wind vectors are issued from ECMWF data.*

shortly to the scientific community interested on atmospheric pollution studies.

In this paper, we have presented preliminary results obtained during the second IOP of ESQUIF, in August 1998. The study conducted here demonstrates that only a continental-scale approach enables a thorough understanding of atmospheric photochemical pollution over a strongly urbanized area such as Paris. Indeed, strong pollution events were diagnosed to be influenced by dynamical and chemical processes at different scales. A major reason for this is certainly the absence of marked orography. For the situations documented here, it was shown that, besides surface emissions, the major factors driving pollutants concentrations were continental-scale transport and convective activity.

The main result of this study is to show that, combining modeling and experimentation, we could identify the contribution of local production versus regional transport to the ozone peak. Using this combined approach, we have shown that on 7A98, the pollution event is mainly due to local production, whereas on 9A98, high ozone concentrations are due both to local production and regional ozone transport.

Acknowledgments

This work was supported by the Institut Pierre-Simon Laplace (IPSL), the Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, the Conseil Régional d'Ile-de-France, the Commissariat à l'Energie Atomique, and Elf-Aquitaine. We are indebted to all our colleagues from LSCE, SA, LMD, LISA, MÉTÉO-FRANCE and AIRPARIF who have operated the instruments during the campaign.

References

Ancellet G., and F. Ravetta, 'Compact airborne lidar for tropospheric ozone: description and field measurements', Applied Optics, **37**, (1998) 5509-5521.

Aumont, B., A. Jaecker-Voirol, D. Martin and G. Toupance, 'Tests of some reduction hypothesis in photochemical mechanisms: application to air quality modeling in the Paris area', Atmospheric Environment, **30** (1997) 2061-2077.

Beekmann M. and M. Lattuati, 'Development of a gas-phase chemistry mechanism and comparison with RAKM and EMEP mechanisms', submitted to *Atmospheric Environment*, (2000).

Centre Interprofessionel Technique Etude de la Pollution Atmopshérique (CITEPA), Inventaire des émissions de SO_2, NO_x, poussières, COVNM, CH_4 dans l'atmosphère en Ile-de France en 1990, *Étude* 136, Paris, France, 1993.

Doran J.C, *et al.*, 'The IMADA-AVER boundary layer experiment in the Mexico city area', Bulletin of the American Meteorological Society, **79**, (1998) 2497-2508.

Dupont E., L. Menut, B. Carissimo, J. Pelon and P.H. Flamant, 'Observations of the atmospheric boundary Layer in Paris and its rural suburbs: the ECLAP experiment', Atmospheric Environment, (1999) **33**, 979-994.

Francey, R.J., et al., Global atmospheric sampling laboratory (Gaslab): supporting and extending the Cape Grim trace gas programs, Baseline 1993, (1996) 8-29.

Generation of European Emission Data for Episodes (GENEMIS) project, EUROTRAC Annual report 1993, part 5, EUROTRAC Int. Sci. Secretariat, Garmish-Partenkirchen, Germany, 1994

Gros, V., Sarda-Esteve, R., Bonsang, B. and Ramonet M., Mesure du monoxyde de carbone par chromatographie en phase gazeuse, Report DSM/CEA Saclay, CEA-R-5814, (1998).

Holben B. N., T. F. Eck, I. Sluster, D. Tanré, J. P. Buis, A. Setzer, E. Vermote, J. A. Reagan, Y. J. Kaufman, T. Nakajima, F. Lavenu, I. Jankowiak and Z. Smirnov, 'AERONET-A Federated Instrument Network and data archive for aerosol characterisation, Rem. Sens. Environ., **66** (1998) 1-16.

Hourdin, F., and A. Armengaud, 'Test of a hierarchy of finite-volume schemes for transport of trace species in an atmospheric general circulation model', Mon. Wea. Rev., (1998) (*in press*).

Hourdin, F., F. Couvreux and L.Menut, 'Parameterization of the dry convective boundary layer based on a mass flux representation of thermals', Journal of Atmospheric Sciences, (2000) (*submitted*).

Jaecker-Voirol A., M. Lipphardt, B. Martin, P. Quandalle, J. Sallès, B. Carissimo, E. Dupont, L. Musson-Genon, P.M. Riboud, B. Aumont, G. Bergametti, I. Bey and G. Toupance, 'A 3D regional scale photochemical air quality model: application to a 3 day summertime episode over Paris', Rev. Inst. Fr. Pétrole, **53**, (1998) 225-237.

Jin S. and K. Demerjian, 'A photochemical box model for urban air quality study', Atmospheric Environment, **27B** (1993) 371-387

Lafore J. P., Stein J., Asencio N., Bougeault P., Ducrocq V., Duron J., Fischer C., Hereil P., Mascart P., Masson V., Pinty J. P., Redelsperger J. L., Richard E. and Vila-Guerau de Arellano J., 'The Meso-NH atmospheric simulation system. Part I : adiabatic formulation and control simulations', Annales Geophysicae, **16** (1998) 90-109.

Lehning M., H. Richner, G. L. Kok, B. Neininger, 'Vertical exchange and regional budgets of air pollutants over densely populated areas', Atmospheric Environment, **32** (1998) 1353-1363.

Lossec B., 'Situation météorologique et pollution photo-oxydante sur la région Parisienne', La métórologie (in french), **8** (1994) n^{o}8.

McElroy J., Smith T. B., 'Creation and fate of ozone layers aloft in southern California', (1993) Atmospheric Environment, **27A** 1917-1929.

Milford, J.B., Gao, D. and Sillman, S., 'Total reactive nitrogen (NO_y) as an indicator of the sensitivity of ozone to reductions in hydrocarbon and NO_x emissions', J. Geophys. Res. **99** (1994) 3533-3542.

Menut L., C. Flamant and J. Pelon, 'Evidence of synoptic scale influence on the atmospheric boundary layer dynamics and turbulent processes over the Paris area', Boundary Layer Meteorology, **93** (1999) 269-286.

Menut L., R. Vautard, M. Beekmann and C. Honoré, 'Sensitivity of Photochemical Pollution using the Adjoint of a Simplified Chemistry-Transport Model', J. Geophys. Res. (2000), **105**, D12, 15,379-15,402.

Neftel A., 'Examples of the importance of trace gas measurements in the Milan ozone plume', Analusis, **27** (1999) 325-327.

Peuch V.H, M. Amodei, T. Barthet, M.-L. Cathala, B. Josse, M. Michou, P. Simon, 'MOCAGE : Modèle de Chimie Atmosphérique à Grande Echelle', 'Atelier de Modélisation de l'Atmosphère' Conference, Toulouse - France (1999).

Prévôt A.S.H., J. Staehelin, G.L. Kok, R.D. Schillawski, B. Neininger, T. Staffelbach, A. Neftel, H. Wernli, and J. Dommen, The Milan photooxidant plume, J. Geophys. Res., **102**, (1997) 23 375-23388.

Rappenglueck B., Jakobi G., Fabian P., 'Comparison of PAN and O_3 measurements during BERLIOZ', EGS Conference, Nice, France (2000).

Sallès J, J. Janischewski, A. Jaecker-Voirol, and B. Martin, Mobile source emissions inventory model: Application to the Paris area, *Atmos. Environ., 30*, (1996), 1965-1975

Sillman S., 'The use of NO_y, H_2O_2, and HNO_3 as indicators for ozone-NO_x-hydrocarbon sensitivity in urban locations', J. Geophys. Res. **100** (1995) 14175-14188.

Souffland, D., 'Développement et Validation d'un Modèle Tridimensionnel Non-Hydrostatique d'Écoulements Méso-Météorologiques en Terrain Complexe - Le Code Mercure', PHD dissertation, Institut National Polytechnique de Grenoble, (1985).

Touaty, M., Dveloppement instrumental de la mesure en continu des hydrocarbures lgers par chromatographie en phase gazeuse, PhD Thesis, Univ. Paris 7, (1999).

Tulet P., A. Maalej, V. Crassier and R. Rosset, 'An episode of photooxidant plume pollution over the Paris region', Atmospheric Environment, **33** (1999) 1651-1662.

Vautard R., Beekmann M., Menut L. and M. Lattuati, 'Applications of adjoint modeling in urban air pollution'. *Proceedings of EUROTRAC Symposium'98*, Eds. P. M. Borrell and P. Borrell, WITPress, Southampton, (1999) 502-508.

Vautard R., M. Beekmann, J. Roux, D. Gombert, 'Validation of a deterministic forecasting system for the ozone concentrations over the Paris area', submitted to Atmospheric Environment, (2000).

Volz-Thomas A., Mihelic D., Konrad S., Ptz H.-W. Houben N., Platt U., Perner D., 2000, 'Local ozone production rates from photo stationary state of O3/NOx and from peroxy radical measurements in the plume of Berlin during the BERLIOZ campaign', EGS Conference, Nice, France.

Wesely M. L., 'Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional scale numerical models', Atmospheric Environment, **23**, n^o 6, (1989) pp. 1293-1304

Ziomas I. C., 'The Mediterranean campaign of photochemical tracers-transport and chemical evolution (MEDCAPHOT-TRACE): An outline', Atmospheric Environment, **32** (1998) 2045-2054

C.6 Article Environmental Modeling and Software

Applications of adjoint modelling in atmospheric chemistry: sensitivity and inverse modelling

Robert Vautard[1], Matthias Beekmann[2] and Laurent Menut[1]

[1] Institut Pierre Simon Laplace - Laboratoire de Météorologie Dynamique du CNRS (Paris - France)

[2] Institut Pierre Simon Laplace - Service d'Aéronomie du CNRS (Paris - France)

Abstract

We present two applications of adjoint modelling with the objective of diagnosing and simulating air pollution in an urban atmosphere. The concerned city is Paris and its surroundings. The first application is the sensitivity of an afternoon ozone peak to anthropogenic emissions and reaction rates. We show in particular the diurnal profile of sensitivity. Despite the paper is mostly methodological, some interesting results come out: we show that (i) the ozone peak is mostly sensitive to morning solvent releases and traffic emissions, and (ii) that only a few reactions are sensitive although the chemical mechanism used is fairly complete. The other application is inverse modelling of the ozone concentrations at the boundaries of the region considered. We demonstrate that the boundary concentrations are in good agreement with independent airborne measurements.

1 Introduction

In many instances in environmental sciences it is desirable to estimate the sensitivity of some physical time-evolving variables with respect to related parameters. Such is the case, for instance, for estimating the sensitivity of atmospheric pollutant concentrations to the anthropogenic emissions. The problem is made difficult by the strongly nonlinear relationship between them, involving chemistry and transport. The classical approach to sensitivity problems consists in performing "twin simulations" experiments, when one parameter is varied at a time. The problem then becomes computationally intractable when one needs to estimate the sensitivity to tens or hundreds of parameters at the same time, for instance for estimating the sensitivity of a single-location concentration to the spatial-temporal distribution of pollutants.

The recent concept of adjoint modelling, as proposed by Talagrand and Courtier (1987), offers a very competitive alternative to the "twin simulations" method. It is based on the calculation of the gradient of the dependent variable (e.g. the pollutant concentration) with respect to the independent variable (e.g. the emissions). This approach, already used for other sensitivity problems (Hall et al., 1982; Waelbroeck and Louis, 1995) allows to estimate the sensitivity to many parameters, at the same time, but to the price of a few (typically 2-4) model simulations.

Sensitivity studies are not the only application field of adjoint modelling. The first application of adjoint models was for the purpose of data assimilation in weather prediction (Lewis and Derber, 1985; Talagrand and Courtier, 1987). In this case, the adjoint model is used to estimate the gradient of a cost function, the misfit between simulated and observed meteorological variables, with respect to initial meteorological conditions. This procedure is called 4D-variational assimilation and is currently used at the ECMWF for operational medium-range forecasts.

We present here two applications of adjoint modelling for urban air pollution over the Paris area. The first application is a sensitivity study. We examine how the afternoon ozone peak is modified by changes in the local emissions of primary pollutants and by changes in the rate constants of the photochemical reactions. The second application is inverse modelling. We attempt to retrieve the ozone concentrations at the boundaries of the domain, knowing the ozone and NOx concentrations within the urban area.

The goal of this article is only methodological and we attempt to present the variety of possible applications of adjoint modelling. Among the two applications presented here, one has been detailed (sensitivity to emissions) in Menut *et al.* (2000), to which the reader is referred for further details.

In Section 2, we recall the basics about adjoint modelling and its use for the two applications con-

sidered here. Section 3 describes shortly the photochemical model. In sections 4 and 5, we describe the above applications, and conclusions follow in Section 6.

2 The basics of adjoint models

Consider a time-evolving physical set of variables X whose governing equations are:

$$\frac{dX}{dt} = F(X,Y) \tag{1}$$

where Y is a vector containing a set of parameters, and F is the (nonlinear) function giving the instantaneous tendency of the vector X. As an example, $X(t)$ can contain the set of concentrations of all the pollutants at all places, and Y is the set of primary pollutant emissions. The sensitivity S of a given scalar function $H(X)$ of X at a given time t is given by the gradient

$$S = \nabla_Y(H(X(t))) \tag{2}$$

In numerical practice, the system of equations (1) is time discretised and takes the form

$$X_{n+1} = G(X_n, Y) \tag{3}$$

the time being replaced by index n. Given a scalar product $<,>$ in the parameter space, the gradient S of $H(X_m)$ with respect to Y is such that any infinitesimal perturbation δY of Y creates a perturbation $\delta H(X_m)$ of $H(X_m)$ such that

$$\delta H(X_m) =< S, \delta Y > \tag{4}$$

At any time n, the perturbation of X follows the governing equation:

$$\delta X_{n+1} = \left(\frac{\partial G}{\partial X}(X_n, Y)\delta X_n\right) + \left(\frac{\partial G}{\partial Y}(X_n, Y)\delta Y\right) \tag{5}$$

Assuming no initial perturbation δX_0, one obtains, by successive replacements of (5), an expression for the final perturbation δX_m:

$$\delta X_m = A.\delta Y \tag{6}$$

where A is a matrix composed of successive sums of iterations of the partial derivatives of the function G relative to X and Y. Hence

$$\delta H(X_m) = \frac{\partial H}{\partial X} A.\delta Y \tag{7}$$

which can also be written, using the adjunction operation (*) (the adjunction is identical to the transposition in the case where the scalar product $<,>$ is the canonical scalar product):

$$\delta H(X_m) = \left\langle A^* \left(\frac{\partial H}{\partial X}\right)^*, \delta Y \right\rangle \tag{8}$$

Equation (8) shows in particular (compare with Eq. (4)) that

$$S = A^* \left(\frac{\partial H}{\partial X}\right)^* \tag{9}$$

Integrating backward the adjoint equations of (3) can numerically solve the solution of Equation (9): Let $\delta^* X_m = \left(\frac{\partial H}{\partial X}(X_m)\right)^*$ and

$$\delta^* X_{n-1} = \left(\frac{\partial G}{\partial X}(X_{n-1}, Y)\right)^* \delta^* X_n \tag{10}$$

then the final value $\delta^* X_0$ represents the sensitivity of H to the initial conditions, and the sensitivity S to the parameters is given by the final condition of the system:

$$\begin{cases} \delta^* Y_m &= 0 \\ \delta^* Y_{n-1} &= \delta^* Y_n + \left(\frac{\partial G}{\partial Y}(X_{n-1}, Y)\right)^* \delta^* X_n \\ S &= \delta^* Y_0 \end{cases} \tag{11}$$

Thus, in practice, the adjoint model relative to the variables (10) and the adjoint model relative to the parameters (11) are integrated simultaneously, the only formal difference being that sensitivity to parameters is cumulated.

The integration of the adjoint model (10,11) is, in general, more numerically expensive than that of the direct model, due to the linearisation of the initial system, and the expansion of, for instance, quadratic terms into two terms. Nevertheless, the adjoint is far more efficient than the "twin experiment" method when the number of parameters exceeds a few units. Its major drawback is the underlying assumption that perturbations are infinitesimal. One could not make such assumptions

if we wanted to test, for instance, scenarios of reduction of emissions by a factor 2.

When concerned with inverse variational problems or data assimilation, the question is generally to minimise a "cost" function, or "misfit" function between modelled and observed values. In such a case, one uses an iterative optimiser, which requires, at each step, the knowledge of both the scalar cost function and its gradient. The adjoint formulation (see also Talagrand and Courtier, 1987) is then used in a similar manner as above.

3 The photochemical model

The purpose of this article is not to present a new photochemical model, but to focus on the application of adjoint methodology, hence only a short description is given here, see Vautard et al. (1997) and Menut *et al.* (2000) for more details. The model, called CHIMERE, is an extremely simplified reactive transport model. The model geometry covers the Ile-de-France area with 5 horizontal geographical entities and 2 layers. The model contains therefore 10 boxes within which the average concentration of 68 reactive chemical species is simulated. The surface layer is 50m high, while the top of mixed layer (upper layer) varies with time according to meteorological conditions and represents the top of the urban boundary layer.

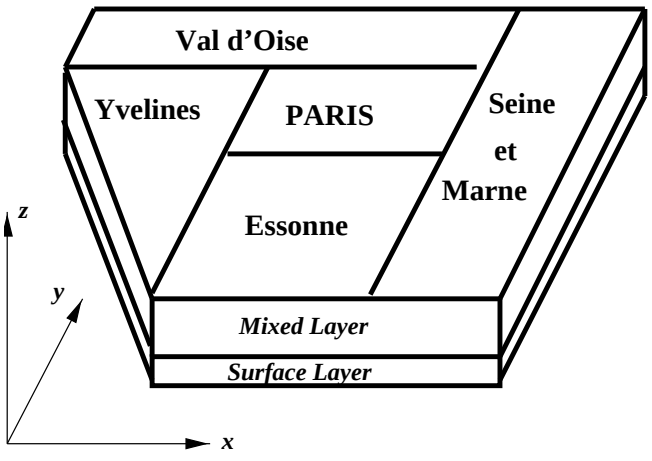


Figure 1: *Schematic representation of the model Geometry. The central "box" is the urban area of the domain.*

The physics of the model includes horizontal transport of species across the boundaries of the boxes, vertical mixing between the two layers, and entrainment at the top of the mixed layer. Most of the meteorological data (wind, temperature, humidity) forcing the model are given by ECMWF meteorological analysis. The diurnal evolution of the boundary layer height is calculated from the time interpolation of the vertical virtual potential temperature profile as measured by local routine radio-soundings. Vertical exchange between the surface and mixed layer is parameterised as a function of vertical static stability.

The emissions used in the model are specified for major activities, monthly, weekly and diurnal variations, moreover VOC emissions are specified for 34 different classes of VOC compounds. Emissions elaborated combining data from the CITEPA company (CITEPA, 1993), the EUROTRAC/GENEMIS project (1993), and a published work by Sallès *et al.*, (1996) giving typical diurnal profiles of traffic emissions. Aggregation of NMVOC emissions into the compounds represented in the chemical code MELCHIOR (see below) is performed using a procedure similar to that of Middletown et al. (1990).

The chemical mechanism MELCHIOR has been developed at the Service d'Aéronomie (Lattuati, 1997) starting from a previous mechanism proposed by Hov et al. (1985). It contains a classical inorganic part and the oxidation cycles of 11 primary NMVOCs, similar to that in the EMEP mechanism (Simpson, 1993). It includes explicit peroxy radical recombinations as well as formation of nitrates and pernitrates. The mechanism includes a total set of 195 reactions with 32 photolytic ones. The photolysis rates are calculated using the radiative model developed by Isaksen et al. (1977) and improved by Johnson et al. (1991). Rate constants, absorption cross sections and quantum yields were recently updated using recommendations given respectively in Atkinson et al., 1997 and Jenkins et al. 1997.

4 Adjoint modelling for sensitivity studies

This first application consists in determining the sensitivity of the afternoon ozone concentration to emissions and chemical reaction rates, during a particular smog episode over Paris. We chose the episode of the 12 July 1994, which is a day during which wind was light (1-2 m/s), with typical "clean anticyclonic" ozone concentrations measured upstream of the urban area (about 60 ppb). Within the urban area and slightly downstream, ozone concentrations as high as 100-130 ppb were observed during the afternoon.

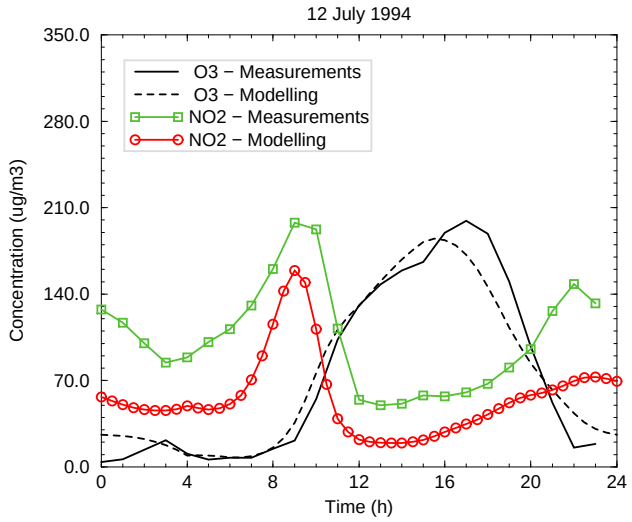


Figure 2: *shows the model simulation and the average concentrations of O_3 and NO_2 observed in the urban area. The model simulates quite well this episode, with an average peak concentration of about 90 ppb in the urban area at 15h30 UT, while the average peak observed is about 100 ppb.*

The first question we address is how any emission change would affect the ozone peak value. We therefore take the scalar function $H = [O3]_{15h30}$ and examine the gradient of H with respect to emissions, which play the role of the vector Y in Section 2. More specifically, let us denote by $E_S(x,t)$ the emission rate (in molec/cm2/s) of primary species s at time t, in the 'box' x of the model. This emission value can actually be decomposed into contributions from 6 major lumped activities:

$$\begin{aligned} E_S(x,t) &= E_{TRAF}(x,t).P_{TRAF}(s) \\ &+ E_{DOME}(x,t).P_{DOME}(s) \\ &+ E_{ISOL}(x,t).P_{ISOL}(s) \\ &+ E_{POWE}(x,t).P_{POWE}(s) \\ &+ E_{OTHE}(x,t).P_{OTHE}(s) \\ &+ E_{BIOG}(x,t).P_{BIOG}(s) \end{aligned} \quad (12)$$

where index $TRAF$ stands for traffic, $DOME$ for domestic and small business, $ISOL$ for chemical industry and solvents, $POWE$ for power production, $OTHE$ for other anthropogenic sources and $BIOG$ for biogenic emissions. Using the adjoint model, we calculate the sensitivity $S_{SECTOR}(x,t)$ to all values of $E_{SECTOR}(x,t)$, which depend on time and space, but we only display the results for x being the urban, central area of the domain. The sensitivity S is normalised, in %/%, in such a way that 1% of increase of the emissions lead to S% of increase of the ozone peak.

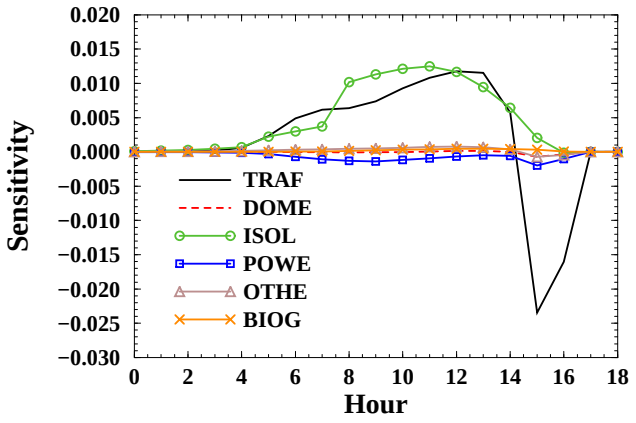


Figure 3: *Time variations of the sensitivity (in %/%) of the ozone afternoon peak to emissions decomposed by activity sectors. See legend in the figure.*

Figure 4 shows these variations for each sector. The two major ozone-producing sectors are Solvents (mostly NMVOC emissions) and Traffic (VOCs and NO_x). The first interesting point is that the solvent sensitivity curve is maximal near 10 a.m., quite a long time before the ozone peak. Our interpretation is that NMVOCs emitted after, say, 12 UT, will not have enough time to react with OH to produce ozone locally in the urban area. However these NMVOCs emissions will still be available in the plume of the urban area some time later, even possibly the next day.

Another interesting feature is that the sensitivity to traffic emissions becomes negative in the afternoon, just before the peak itself. Our interpretation is that, in the afternoon, only the NO traffic emissions can affect ozone by titration, hence the negative sensitivity. Should one examine the sensitivity of "O_x" ($O_x = O_3 + NO_2$) instead of ozone, the negative part of the sensitivity would vanish (Menut *et al.* (2000)). Only the morning emissions appear to contribute to net O_x production.

The nature of the NOx/VOC sensitivity regime for this particular day was also analyzed in terms of isopleth diagrams (Menut *et al.* (2000)). For this particular day, it was found that the chemical regime was VOC limited, but this is not a general characteristic of the Paris area. Other days were found to be NOx limited instead, the critical parameter being wind speed.

Finally we remark that NO_x emissions from power plants at all times lead to a smaller ozone peak indicating that ozone formation is indeed, as expected, VOC controlled.

The second question we address is the sensitivity to chemical reaction rates. In this case, we calculate the gradient of the ozone peak value with respect to each chemical reaction rate, taken at each hour of the simulation day. It turns out that among the 200 reactions, only a few tens display sensitiveness.

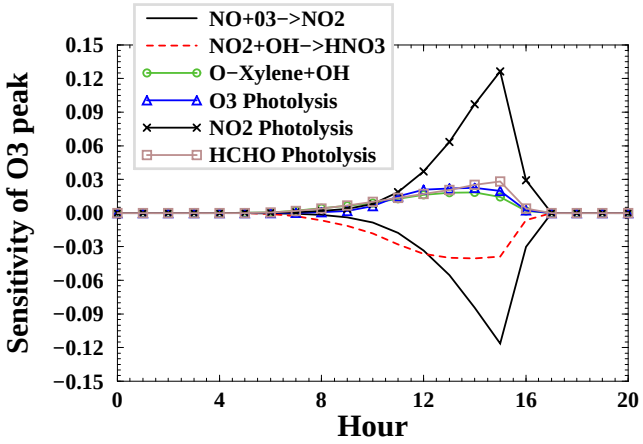


Figure 4: *Sensitivity, in %/%, of the ozone peak to the most important reaction rates in the MELCHIOR mechanism. See legend in the graph. The nonzero sensitivity shown at 16H00 while the peak occurs at 15H30 is merely due to the linear interpolation of emissions, which are given hourly.*

We display in Figure 4 the sensitivity curves for the 6 most sensitive reactions. Among them, the most important ones are the equilibrium between ozone and NO_x. Note that they are almost opposite to each other, because the to reactions are almost at equilibrium. If the sensitivity of O_x instead of ozone were considered, the sensitivity of these reactions would be somewhat smaller since they both conserve O_x. One other very important reaction is OH removal by reaction with NO_2, which strongly limits the radical concentration in NO_x-rich areas. Finally, the photolysis of ozone and that of formaldehyde are equally sensitive, since they are the main source of radicals in urban areas (especially the latter at high VOC concentrations). Finally, the OH attack on hydrocarbons are also found to be sensitive, particularly for the most reactive NMVOCs, such as o-xylene, which represents, in the chemical mechanism, all the aromatic compounds, and propene which represents all the alkenes other than ethene.

Sensitivity analysis with respect to reaction rates has perviously been performed by Gao *et al* (1995) using the direct decoupled method (DDM) method and Zang *et al.* (1998) using an automatic differentiation (AD) method. However, their results only concern daily averaged sensitivities. These studies performed for an urban environment confirm the broad features of our analysis, in particular the large importance of formaldehydes, photolysis, NO, NO_2, ozone and inter-conversions, OH attack to NO_2 and to measure VOCs represented in the chemical mechanism (aromatics, *o*-xylene and propene).

A logical extension of this work is the combination of sensitivity analysis results to the actual uncertainties of the chemical rate constants (Gao *et al*, 1996; Deschaux *et al*, 1994) and, using the CHIMERE model, in Menut *et al*, 2000.

5 Inverse modelling of upstream ozone concentrations

We now turn to a different application: inverse modelling. In this case, the aim is not far from data assimilation : from various observations of the outputs of the model, one wants to estimate some input variables or parameters of the system.

The major problem in this type of applications is the underdeterminacy: usually, the number of observations is much smaller than the number of parameters one wants to estimate. Another difficulty comes from the assumption that the model, and all the other parameters, is "perfect". If such is not the case, the inverse modelling could compensate model or parameter errors in the estimated parameters.

Figure 5 compares the concentration (in $\mu g/m^3$) of ozone from a simulation of the model with the observed average concentrations measured by 7 stations of the AIRPARIF network in the urban area of the model, during the first 15 days of the month of July 1994. In this simulation, the upstream ozone was kept fixed to the value of 60 ppb. Around the 4-9 of this month, the weather was rather windy and cloudy, and the model overestimates daily concentrations. We attribute this overestimation to the too high value of upstream ozone. Indeed, 60 ppb is a typical value of moderate regional pollution episodes, but the typical rural concentration during windy and cloudy days at this period of the year is rather 30-40 ppb. Note also that the peak observed on July 3 is largely overestimated. This figure clearly shows the need of a time-dependent upstream ozone estimation.

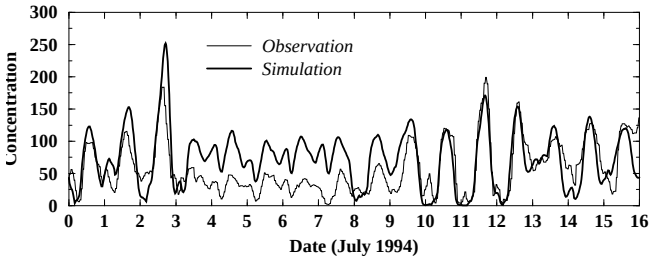


Figure 5: *Concentration of ozone, in the urban model box, in $\mu g/m^3$, observed from AIRPARIF and simulated by the model using fixed upstream ozone (60 ppb), during the period 1-15 July 1994.*

In order to fix this problem, we try to estimate the values of the upstream ozone that the model needs to correctly simulate the observed concentrations of NO, NO_2 and O_3 within the urban central box of the model in the surface layer. For each day, one value of upstream ozone is sought by inverse modelling. The procedure used is variational. The scalar cost function we attempt to minimize is the misfit between observations of NO_x and ozone and simulation of the same species by the model, weighted by the ozone observed concentration. Using an iterative quasi-Newton algorithm (which requires at each step a value for the cost and for the gradient, hence using the adjoint model), we find the minimum of the above cost function, and a value of the upstream ozone is found for each simulated day. Figure 6 shows, for the same period as in Figure 5, the simulation of the urban ozone concentration using the estimated upstream ozone concentrations. The improvement is clear with respect to fixed upstream ozone concentrations.

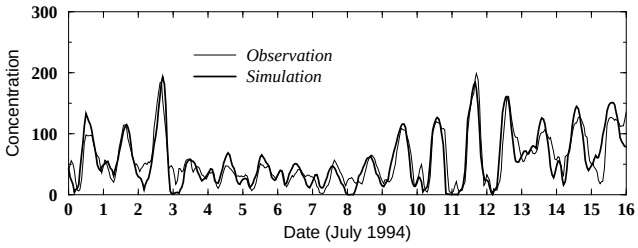


Figure 6: *Same as Figure 5, but using the upstream ozone estimated by inverse modelling.*

This inverse modelling exercise was conducted over four summer seasons (summer being defined as the July-august period). From August 1994 on, there were independent airborne measurements of ozone by the MOZAIC (European program of measurement of ozone and water vapour by commercial aircrafts) program. These measurements were taken after take-off and before landing at the Airport of Roissy-Charles-de-Gaulle, which is located about 30 kilometres away from Paris in the northeast of the Ile-de-France. These independent measurements were taken to verify the results of inverse modelling. However, we removed measurements occurring during days when the airport was downstream of the urban area. On total, 38 days are retained. From the ozone profiles, we only consider the average concentration between 150 and 1500 m, which is compared to the model-estimated upstream ozone. Figure 7 shows the scatter plot of estimated versus measured ozone values. We remark that the correlation is quite high (0.89), thus validating our inverse modelling

approach. Another interesting point is that there are a significant number of cases when the upstream ozone is quite high, with values reaching 90 ppb. This is the case of many days during the month of august 1995. These days are typically associated with anticyclonic conditions and northeasterly winds. One possibility is that the air particles have crossed polluted areas such as Northern Europe during their travel to the target area, allowing ozone formation before arriving over Paris.

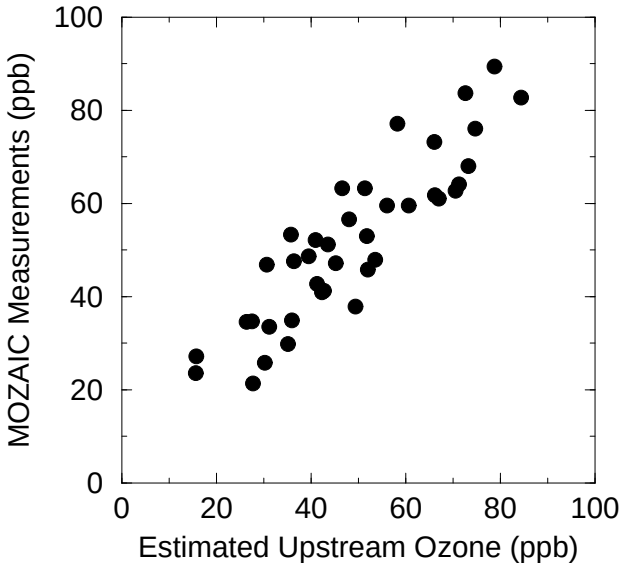


Figure 7: *MOZAIC measurements of upstream ozone against estimated upstream ozone.*

6 Conclusion

In this article, we have presented two original applications of adjoint modelling, with the objectives of simulating and diagnosing air pollution. The first application is the sensitivity of photochemical smog to urban emissions and chemical reaction rates. We have calculated, for a particular rather polluted day, the gradient of the ozone peak with respect to the diurnal profile of emissions separated into 6 source categories. We found that, for this particular day, the ozone peak is essentially sensitive to traffic and solvent emissions (and about in the same ratio). Surprisingly, the peak of sensitivity occurs during morning hours, about 6 hours before the ozone peak. A plausible explanation is the relatively long time taken for the oxidation of hydrocarbons. Traffic emissions tend to reduce the ozone peak 1-2 hours before it occurs, mostly because only the ozone titration by NO negatively affects the ozone peak.

The sensitivity to reaction rates is fairly inhomogeneous: only a few reactions are sensitive, among which the photochemical equilibrium between NOx and ozone, the reaction of NO2 with OH, the photolysis of ozone and aldehydes and the oxidation of reactive primary hydrocarbons. This result calls for a drastic reduction of the chemical reaction numbers within the context of urban air pollution, and could hint what reactions could really be neglected.

The second application is the inverse modelling of model boundary conditions. Only the ozone fluxes were considered. We find in particular that a correct estimation of these fluxes is of crucial importance for a correct simulation of the ozone concentration in the urban area. Under fair anticyclonic summer conditions, the Paris area usually undergoes North-Easterlies, bringing a continental air mass having possibly crossed highly polluted areas such as Northern Europe.

References

[1] Atkinson R., Baulch D. L., Cox R. A., Hampson R. F., Kerr Jr. J. A., Rossi M. J., and Troe J. (1997),'Evaluated kinetic, photochemical and heterogeneous data for atmospheric chemistry': Supplement V, IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry. *J. Phys. Chem.*, Ref. Data **26**, 521-1012.

[2] CITEPA, 1993: 'Inventaire des émissions de SO_2, NO_x, poussières, COVNM, CH_4 dans l'atmosphère en Ile-de France en 1990. Étude CITEPA n°136 réalisée pour AIRPARIF.

[3] Dechaux J.C., V. Zimmermann, and V. Nollet, 1994, 'Sensitivity analysis of the requirements of rate coefficients for the operational models of photochemical oxidant formation in the troposphere', *Atmos. Environ.*, 195-211.

[4] Gao D., W.R. Stockwell, J. B. Milford, Global uncertainty analysis of a regional scale gas phase chemical mechanism, 1996, *Journal of Geophysical Research* **101** 9,107-9,119

[5] GENEMIS (Generation of European Emission Data for Episodes) project, 1994: EUROTRAC Annual report 1993, Part5, *EUROTRAC International Scientific Secretariat, Garmisch-Partenkirchen.*

[6] Hall, M. C. G., D. G. Cacuci, and M. E. Schlesinger, 1982: 'Sensitivity analysis of a radiative-convective model by the adjoint method'. —it J. Atmos. Sci., **39**, 2038-2050.

[7] Hov O., F. Stordal, and A. Eliassen, 1985: 'Photochemical oxidant control strategies in Europe: A 19 days case study using a lagrangian model with chemistry', *NILU TR5/95*.

[8] Isaksen I.S.A., K.H. Mitbo, J. Sunde, and P.J. Crutzen, 1977: 'A simplified method to include molecular scattering and reflection in calculations of photon fluxes and photodissociation rates', *Geophysica Norvegica*, **31**, 11-26.

[9] Jenkins M. E., Saunders S. M. and Pilling M. J. (1997). 'The tropospheric degradation of volatile organic compounds: a protocol for mechanism development', *Atmos. Environ.* **31**, 81-104.

[10] Johnson J.E. and I.S.A. Isaksen, 1991: Tropospheric ozone chemistry: the impact of cloud chemistry, J. Atm. Chem. **16**, 99-122.

[11] Lattuati M., 1997, 'Impact des émissions Européennes sur le bilan de l'ozone troposphérique à l'interface de l'Europe et de l'Atlantique Nord: Apport de la modélisation Lagrangienne et des mesures en altitude'. Thèse de Doctorat, Université Paris 6.

[12] Lewis, J., and J.C. Derber, 1985: The use of adjoint equations to solve a variational adjustment problem with advective constraints', *Tellus*, **37A**, 309-322.

[13] Menut L., R.Vautard, M.Beekmann and C.Honoré, 2000, 'Sensitivity of Photochemical Pollution using the Adjoint of a Simplified Chemistry-Transport Model', *Journal of Geophysical Research - Atmospheres* (in press).

[14] Middleton P., W.R Stockwell and W.P Carter, 1990: 'Aggregation and analysis of volatile organic compound emissions for regional modelling', *Atmos. Environ.*, **24**, 1107-1133

[15] Salles J, J. Janischewski, A. Jaecker-Voirol and B. Martin, 1996: 'Mobile source emissions inventory model: application to the Paris area',*Atmos. Environ.*, **30**, 1965-1975

[16] Simpson D., Anderson-Skeld Y., and Jenkin M.E. (1993) Updating the chemical scheme for the EMEP MSC-W oxidant model; current status. EMEP MSC-W note 2/93, Norwegian meteorological Institute, Oslo, Norway.

[17] Talagrand O. and P. Courtier, 1987: 'Variational assimilation of meteorological observations with the adjoint vorticity equation. I. Theory', *Quart. J. R. Met. Soc.*, **113**, 1311-1328

[18] Vautard, R., M. Beekmann, I. Deleuze and C. Honoré, 1997: La pollution photochimique en région parisienne simulé par le modèle CHIMERE et l'influence du transport régional d'ozone. Internal report (in french), LMD, 24 rue Lhomond 75231 Paris cedex 05.

[19] Waelbroeck, C., and J.-F. Louis, 1995: Sensitivity analysis of a model of CO2 exchange in tundra ecosystems by the adjoint method. *J. Geophys. Res.*, 100 (D2), 2801-2816.

[20] Zang Y., C.H. Bishof, R.C. Easter, and P.T. Wu, 1998, 'Sensitivity analysis of a mixed phase chemical mechanism using automatic differentiation', *J. of Geophys. Res.*, **103**; 18,953-18,979.

Index

Acétylène, 18
Airparif, 9, 47, 52, 83, 90, 118
Airqual, 11, 12, 28, 29, 31, 36, 47
assimilation, 23, 25, 35, 101, 103–105, 124, 126, 127
Avogadro, 12
Azur, 9, 10, 27

Chimere, 16, 23, 83, 85, 88, 105, 117, 118
Chimie, 10, 14
Citepa, 17, 103, 117
Conditions aux limites, 10, 54, 92
Conditions initiales, 9
COV, 11, 12, 16, 89, 118

Dépôt sec, 12, 20
Diffusion turbulente, 14, 20, 49, 56

ECMWF, 30, 48, 52, 90
Emissions, 11, 55, 83, 92
Esquif, 90
Estet, 28

Flux de masse, 12

Gandin, méthode, 125
Gauss-Seidel, 16, 35
Genemis, 12, 17
GMT, 33

Hauteur de la couche limite $\overline{h}$, 123

IDL, 33
interpolation, 20, 42, 44–46, 52, 115
Interpolation Optimale, 25, 125–127

Kalman, 25, 126, 127
Karman, constante, 124

Longueur de Monin-Obukhov, 124

Melchior, 16, 32, 83, 118, 121
Mercure, 7, 12, 14, 27–30, 47
MoCA, 12, 16, 17, 38, 91, 117
Modélisation inverse, 24, 42, 83
Modèle adjoint, 24, 42

Napap, 12, 16–18

NO_x, 11, 12, 89

PAN, 10, 92, 93, 96
Primequal, 47

Qssa, 15, 35

Résistance aérodynamique, 21
Résistance de canopée, 21
Résistance de surface, 21
Richardson, nombre, 14, 124

Scénario, 97
Sensibilité, 23, 54, 91

Taux de réactions, 15, 19
Température potentielle, 123
Transport, 10, 12
TwoStep, 15, 16, 35

Vitesse de frottement u_*, 123

Xmgr, 32

Table des figures

1.1 *Insertion du modèle POLLUTO dans la chaine de modélisation A_3UR* . . . 10
1.2 *Représentation du domaine de calcul. En noir, le maillage où vont être effectuées toutes les opérations. En pointillées, les mailles supplémentaires servant de conditions aux limites, à la fois pour les concentrations importées dans le domaine et pour les champs météorologiques (notamment les flux de quantité de mouvement).* . . . 11
1.3 *Représentation du traitement des flux sur une maille de modèle. Le bilan des flux entrant et sortant au sein d'une maille permet l'estimation du flux vertical. Ce principe assure la conservation de la masse pour chaque maille.* . . . 13
1.4 *Représentation de la décomposition des valeurs de diffusion verticale en fonction des boites et des concentrations* . . . 14
1.5 *Dépendance en température des $\alpha_{i,r}$* . . . 20

2.1 *Modélisation inverse pour l'estimation des sources - Principe* . . . 24

3.1 *POLLUTO et les logiciels de pré- et post-processing* . . . 27
3.2 *Représentation du domaine de simulation POLLUTO encadré par le maillage du Centre Européen. Paris est au centre du domaine POLLUTO.* . . . 30
3.3 *Valeurs de λ et de longueur de mélange l_{mix} prises en compte lors de la paramétrisation de la diffusivité verticale K_z* . . . 31

4.1 *Vue synthétique de la gestion du temps en mode direct et scénario* . . . 42

5.1 *Mesures de O_3 et NO_2 à la Tour Eiffel du 9 (0h) au 12 (24h) 1995 aux trois étages (source AIRPARIF)* . . . 47
5.2 *Mesures de O_3 et NO_2 à la Tour Eiffel, Rambouillet et Montgé-en-Goele (pour ozone seulement) (source AIRPARIF)* . . . 48
5.3 *Série chronologique de la température (^oC) et température potentielle (K) sur la maille Paris du 9 Octobre 1995 (0h) au 12 Octobre 1995 (24h).* . . . 48
5.4 *Série chronologique du module du vent (en m/s) sur la maille Paris du 9 Octobre 1995 (0h) au 12 Octobre 1995 (24h).* 49
5.5 *Profils de diffusivité verticale du 9 (0h) au 12 (24h) Octobre 1995* . . . 49
5.6 *Carte de surface de concentrations d'ozone (ppb) pour le 10 Octobre 1995 à 15h* . . . 49
5.7 *Comparaison des valeurs d'ozone simulées à Paris avec les données de la Tour Eiffel* . . . 49
5.8 *Comparaison des valeurs de NO_2 simulées à Paris avec les données de la Tour Eiffel* . . . 50
5.9 *Comparaison des valeurs de NO_2 mesurées et simulées à Rambouillet, du 9 au 12 Octobre 1995* . . . 50
5.10 *Comparaison des valeurs de NO mesurées et simulées à Paris et Rambouillet, du 9 au 12 Octobre 1995* . . . 51
5.11 *Série chronologique de température sur Paris du 29 Septembre (0h) au 2 Octobre 1997 (22h).* . . . 52
5.12 *Série chronologique du module du vent sur Paris du 29 Septembre (0h) au 2 Octobre 1997 (22h).* . . . 52
5.13 *Série chronologique de diffusivité verticale turbulente sur Paris du 29 Septembre (0h) au 2 Octobre 1997 (22h).* . . . 53
5.14 *Simulation directe des concentrations de O_3 (ppb) du 29 Septembre au 2 Octobre 1997. Comparaisons mesures (haut) / calculs (bas).* . . . 53
5.15 *Concentrations surfaciques d'ozone (ppb) - 30 Septembre 1997 - 12h* . . . 54
5.16 *Simulation directe des concentrations de NO_2 (ppb) du 29 Septembre au 2 Octobre 1997. Comparaisons mesures (haut) / calculs (bas).* . . . 54
5.17 *Sensibilité du pic d'ozone à Paris aux conditions aux limites* . . . 54
5.18 *Sensibilité du pic d'ozone à Paris aux taux de réactions du mécanisme MoCA* . . . 55
5.19 *Sensibilité du pic d'ozone à Paris aux émissions surfaciques par secteurs d'activité* . . . 55
5.20 *Sensibilité du pic d'ozone à Paris à la température dans la colonne Paris* . . . 55
5.21 *Sensibilité du pic d'ozone à Paris au dépôt sec dans la colonne Paris* . . . 56
5.22 *Sensibilité du pic d'ozone à Paris au K_z dans la colonne Paris* . . . 56
5.23 *Sensibilité du pic d'ozone à Paris au module du vent $|U|$ dans la colonne Paris* . . . 57
5.24 *Sensibilité du pic d'ozone à Paris à tous les paramètres du modèle intégrés sur le domaine de simulation le 30 Septembre 1997 à 15h.* . . . 57
5.25 *Carte du domaine de simulation de CHIMERE-Urbain 5 boites en région Parisienne* . . . 83
5.26 *Comparaison entre les mesures de surface $[O_3]$ and $[NO_2]$ ($\mu g/m^3$) et les concentrations simulées le 12 Juillet 1994 (à gauche) et 12 Août 1997 (à droite), de 0 à 24h. Les mesures correspondent aux concentrations moyennes de la boite 'Paris', incluant l'écart-type. Les concentrations modèle correspondent aux valeurs obtenues dans la boite 'Paris' dans la couche de surface.* . . . 84
5.27 *Nombre d'itérations faite par l'optimiseur à chaque heure et pour chaque journée étudiée. A chaque itération, le modèle effectue une simulation directe et une simulation adjointe. Cet exemple correspond à la configuration "totale".* . . . 85
5.28 *"Poids" affectés aux émissions de NO, NO_2, C_3H_6 et o-xylene, pour 12J94 et 12A97.* . . . 86

5.29 *Comparaison entre les émissions de NO (haut) et NO_2 (bas) de référence (trait plein) et estimés par modélisation inverse (pointillés), pour 12J94 (gauche) et 12A97 (droite). Les flux d'émissions sont notés en molécules/cm^2/s.* . . . 86
5.30 *Comparison between "original" emissions as employed in the model, and "modelled" emissions as retrieved using inverse modelling. Values are displayed in molecules/cm_2/s for 12 July 1994 (left) and 12 August 1997 (right), and for C_3H_6 (top) and o-xylene (bottom).* . . . 87
5.31 *Comparaison entre les émissions NO_x et VOCs de référence et estimés pour le 12 Juillet 1994.* . . . 87
5.32 *Comparaison entre les émissions $NO_x + VOCs$ de référence et estimés pour le 12A94 et 12J97.* . . . 88
5.33 *Nombre d'itérations effectuées pour la configuration "unique". La non convergence du minimiseur le 12 Juillet 1994 à 9h s'illustre ici par le fait que le nombre d'itérations atteint le maximum autorisé* . . . 88
5.34 *Profils de température potentielle virtuelle du 7 au 9 Août 1998 à Trappes. La hauteur de la couche limite $\overline{h}$ est diagnostiquée par la méthode du calcul du nombre de Richardson, et les valeurs de $\overline{h}$ sont représentées sur chacun des profils par un carré.* . . . 90
5.35 *Temperature au dessus de Paris, du 7 au 9 Août 1998, avec champs de vent (force et direction).* . . . 91
5.37 *Concentrations modélisées (ppb) à z=300m, au dessus de la région Parisienne, le 7 Août 1998 à 15h TU. Les vecteurs montrent le champs de vent utilisé, issu des données ECMWF et les valeurs encadrées présentent les mesures de l'analyseur d'ozone embarqué sur le MERLIN, pendant le tour de Paris réalisé entre 14h30 et 15h TU.* . . . 92
5.36 *Comparaisons mesures/modèle sur [O_3] (ppb) du 7 au 9 Août 1998 (de 0 à 72h) à Paris (haut), Montgé en Göele (milieu) et Rambouillet (bas).* . . . 93
5.38 *Sensibilité de $[O_3]_{max}$ simulé le 7 Août 1998 (15h) aux taux de réactions.* . . . 93
5.39 *Sensibilité de $[O_3]_{max}$ simulé les 7 et 9 Août 1998 (15h) aux émissions surfaciques par secteur d'activité. Les résultats sont, à chaque heure, intégrés sur tout le domaine: on représente la sensibilité de $[O_3]_{max}$ aux émissions totales sur la région Parisienne.* . . . 94
5.40 *Sensibilité de $[O_3]_{max}$ aux conditioons aux limites chimiques. Les concentrations importées sont O_3, CH_4, CO, PAN et HCHO.* . . . 94
5.41 *Sensitivity of $[O_3]_{max}$ to the most sensitive dry deposition velocities: O_3, NO and NO_2. From top to bottom, sensitivities are expressed for $[O_3]_{max}$ in Paris and Rambouillet, on 7 and 9 August 1998.* . . . 95
5.42 *Sensibilité de $[O_3]_{max}$ simulé les 7 et 9 Août 1998 (15h) à la température, la diffusion verticale et le module du vent en % / %. Les sensibilités sont intégrées, à chaque heure, sur tout le domaine.* . . . 95
5.43 *Sensibilité de $[O_3]_{max}$ simulé le 7 Août 1998 (15h) à la température (% / %) pour quatre réactions chimiques particulières. Les sensibilités sont intégrées à chaque heure sur tout le domaine.* . . . 96
5.44 *Simulations de scenarii pour les COVs (haut) et NO_x (bas) en abscisse et le module du vent $|U|$.* . . . 97
5.45 *Simulations de scenarii pour les COVs (haut) et NO_x (bas) en abscisse et les taux de réactions.* . . . 98
5.46 *Simulations de scenarii pour les COVs (haut) et NO_x (bas) en abscisse et K_z* . . . 99

B.1 *Représentation du domaine de calcul* . . . 117
B.2 *Description verticale du domaine de calcul de CHIMÈRE* . . . 118
B.3 *Comparaison entre un modèle de transport-réactif de type "operator-splitting" et le modèle CHIMÈRE* . . . 120

C.1 *De gauche à droite: Robert VAUTARD (LMD), Guy PLAUT (INLN, Nice), Gilbert BRUNET (RPN-Montreal), Michael GHIL (UCLA), Jean ROUX (LMD), Laurent MENUT (LMD) et Cécile HONORÉ (LMD)* . . . 180

Liste des tableaux

1.1 *Bilan synthétique des variables calculées en terme de 'produits' et 'pertes'* . . . 9
1.2 *Valeurs des coefficients α_i (ici en %) utilisés pour ventiler les émissions en espèces modèles MoCA* . . . 13
1.3 *Valeurs des coefficients α_i utilisés pour ventiler les émissions en NO et NO_2* . . . 13
1.4 *Les classes NAPAP et leur contenu. Les réactivités sont calculées par rapport au radical OH et exprimées en (10^4/ppm.min).* . . . 17
1.6 *Les espèces vraies directement dans MoCA. M, la masse molaire et F_M, F_N, les fractions massiques MoCA et NAPAP.* 18
1.5 *Redistribution de classes Napap* . . . 19
1.7 *Variables tabulées pour le calcul de la vitesse de dépôt V_d. On note D le coefficient de diffusion, r_{mes} la résistance mésophylle, r_{cut} la résistance des cuticules et r_{sol} la résistance du sol.* . . . 21

3.1 *Mise en forme de données MERCURE (partie 1)* . . . 29
3.2 *Mise en forme de données MERCURE (partie 2)* . . . 29
3.3 *Liste des routines utilisées dans Ecmwf2Pol* . . . 32
3.4 *Tableau des fichiers de paramètres utilisés par le programme Emis2Polluto* . . . 32
3.5 *Liste des routines de Emis2Polluto* . . . 33
3.6 *Logiciel de visualisation graphique Pol2fig* . . . 34

4.1 *Tutorial principal de POLLUTO v5* . . . 36
4.2 *Unités des variables météorologiques de POLLUTO. Pour chaque variable, le nom du tableau dans le code est précisé. L'unité est celle qui doit être dans les fichiers d'entrée.* . . . 41
4.3 *Gestion de l'initialisation dans POLLUTO* . . . 44
4.4 *Gestion de la simulation directe dans POLLUTO* . . . 44
4.5 *Gestion de la modélisation adjointe dans POLLUTO* . . . 45
4.6 *Gestion de la modélisation inverse dans POLLUTO* . . . 46

5.1 *Valeurs des concentrations aux limites du domaine de simulation* . . . 55
5.2 *Valeurs des pics de $[O_3]$ et $[NO_2]$ étudiés sur les deux journées des 12 Juillet 1994 et 12 Août 1997. Les données météorologiques correspondantes sont issues des données ECMWF et estimées en moyenne dans la couche de surface.* . . . 83
5.3 *Conditions météorologiques pendant la POI2 d'ESQUIF.* . . . 90

A.1 *Les classes MoCA alcanes* . . . 107
A.2 *Les classes MoCA alcènes et aromatiques* . . . 108
A.3 Mécanisme MoCA (1) . . . 109
A.4 Mécanisme MoCA (2) . . . 110
A.5 Mécanisme MoCA (3) . . . 111
A.6 Mécanisme MoCA (4) . . . 112
A.7 Mécanisme MoCA (5) . . . 113
A.8 Mécanisme MoCA (6) . . . 114
A.9 Tabulation des taux de photolyse en fonction de l'angle zénithal pour MoCA 2.0 . . . 116

Pollution atmosphérique au LMD

Et pour finir, voici les membres de l'équipe 'Pollution Atmosphérique' dont ce rapport final est le reflet d'une partie du travail, de 1998 à 2000, en partie à l'Ecole Normale Supérieure à Paris, puis à Palaiseau, à l'Ecole Polytechnique. Cette photo a été prise en Août 1998 sur le toit de l'ENS, avec quelques collègues de passage à Paris.



FIG. C.1: *De gauche à droite: Robert VAUTARD (LMD), Guy PLAUT (INLN, Nice), Gilbert BRUNET (RPN-Montreal), Michael GHIL (UCLA), Jean ROUX (LMD), Laurent MENUT (LMD) et Cécile HONORÉ (LMD)*

Pour en savoir plus, consultez la page web:

http://moebius.polytechnique.fr/

Sont disponibles en ligne la plupart des documents cités dans ce rapport.