

THÈSE

présentée

devant l'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD – LYON I

pour l'obtention

du diplôme de DOCTORAT

(Arrêté du 30 mars 1992)

par

ALEXANDRE THOMASSON

MÉTHODES D'ÉVALUATION ET DE CALIBRATION DES MESURES LIDAR-DIAL EN AIR AMBIANT

Soutenue le 23 mars 2001

Jury:

P.H. FLAMANT, Ecole Polytechnique, Palaiseau.

L. WÖSTE, Freie Universität, Berlin.

M. NOMINÉ, Institut National de l'Environnement
Industriel et des Risques (INERIS), Verneuil en Halatte.

C. ELICHÉGARAY, Agence De l'Environnement et de la
Maîtrise de l'Energie (ADEME), Paris.

G. BOULON, Université Claude Bernard, Lyon 1.

J.P. WOLF, Université Claude Bernard, Lyon 1.



UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON I

Président de l'Université	M. le Professeur DECHAVANNE
Vice-Président Fédération Santé	M. le Professeur J.DOURY
Vice-Président Fédération Sciences	M. le Professeur R.GARRONE
Vice-Président du Conseil Scientifique	M. le Professeur J.REMILLIEUX
Vice-Présidents Recherche	MM. les Professeurs J. CHEVALEYRE et D. REVEL
Vice-Président Etudes Doctorales	M. le Professeur J.F. MORNEX
Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. le Professeur D. DEBOUZIE
Secrétaire Général	M. J.P. BONHOTAL

FEDERATION SANTE

Composantes

UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec	Directeur : M. le Professeur D. VITAL-DURAND
UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche	Directeur : M. le Professeur X. MARTIN
UFR de Médecine Lyon-Nord	Directeur : M. le Professeur F. MAUGUIERE
UFR de Médecine Lyon-Sud	Directeur : M. le Professeur F.N. GILLY
UFR d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur J.DOURY
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : M. le Professeur C.COLLOMBEL
Institut Techniques de Réadaptation	Directeur : Mme le Professeur D. BOISSON
Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : M. le Professeur J.F. MORNEX
Département de Formation à la Recherche et à l'Evaluation Pédagogiques	Directeur : M. le Professeur M.LAVILLE

FEDERATION SCIENCES

Composantes :

UFR de Physique	Directeur : M. le Professeur J.L. VIALLE
UFR de Biologie	Directeur : M. le Professeur G. BOSQUET
UFR de Mécanique	Directeur : M. le Professeur J.N. GENGE
UFR de Génie Electrique et des Procédés	Directeur : M. le Professeur G. GILLES
UFR Sciences de la Terre	Directeur : M. le Professeur S. ELMI
UFR de Mathématiques	Directeur : M. le Professeur Y. KERBRAT
UFR d'Informatique	Directeur : M. le Professeur D. VANDORPE
UFR de Chimie Biochimie	Directeur : M. le Professeur J.P. SCHARFF
UFR STAPS	Directeur : M. le Professeur J. BARROT
Observatoire de Lyon	Directeur : M. le Professeur R. BACON
Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon	Directeur : M. le Professeur J.P. PUAUX
Département de 1 ^{er} cycle Sciences	Directeur : M. J.C. DUPLAN
IUT A	Directeur : M. le Professeur M. ODIN
IUT B	Directeur : M. le Professeur G. MAREST
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. le Professeur D. SERANT

**C'est le devoir de chaque homme de rendre au monde
au moins autant qu'il en a reçu**

Albert Einstein
(Nobel de Physique en 1921)

A ma famille...

MeRCi !

Je voudrais tout d'abord remercier Michel Broyer pour m'avoir accueilli dans ce Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire (LASIM), où j'ai passé la plus grande partie de ma thèse, et où j'ai toujours trouvé une ambiance chaleureuse et une écoute attentive.

Je remercie bien entendu Michel Nominé pour m'avoir fait confiance et engagé dans cette étude avec l'Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS). Je suis ravi de constater que cette collaboration fut fructueuse, autant pour les résultats obtenus que sur le plan humain.

Je remercie également Christian Elichégaray pour avoir accepté de suivre ce projet au sein de l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME), et de mettre ainsi en exergue toute l'application de ce travail de recherche.

Enfin, je ne sais pas comment remercier Jean-Pierre Wolf, le directeur de thèse que je souhaite à tout le monde d'avoir un jour ! (☺) Merci du fond du cœur pour ta confiance, ta patience et ta pédagogie. Merci pour tout ce que tu as pu m'apporter, professionnellement ET humainement parlant. Merci sincèrement Jean-Pierre, pour ton amitié...

Deux autres grandes amitiés sont nées également durant ces presque trois ans, et j'espère qu'elles dureront. Un remerciement très spécial donc à Véro, ma complice (!) qui m'a fortement assistée non seulement dans les manip, mais aussi dans la phase de rédaction. Et un grand merci à Emeric (as McGiver du LIDAR!) pour m'avoir apporté son expérience, et montré qu'il fallait toujours être confiant et de bonne humeur lorsqu'on fait du LIDAR ! (Qui a dit qu'il ne fallait pas mettre chiens et chats ensemble?! ☺)

Je tiens également à remercier tout le reste de l'équipe : Jin l'homme qui réfléchit et vous répond en une femto-seconde, et Jérôme qui le rejoint à la puissance terawatt ! Une petite pensée pour Brigitte, que j'ai connue aux détours d'une bouteille de SO₂. Mais également Didier et Catherine mes chers co-doctorants.

J'en profite pour insérer mes remerciements à tous les doctorants ou docteurs déjà de l'époque, avec qui j'ai passé de vraiment très bons moments : Jean-Charles le skieur fou! Joëlle, merci pour l'appart! Manu qui arpenta la Croix-Rousse avec moi! Et puis Pat, Cédric, Pascal, Arnaud, la belle Anne,... et d'autres encore que je n'ai pas le temps de citer, mais qui se reconnaîtront je l'espère. Merci également à l'Association du Doctorat Scientifique Lyonnais pour sa motivation et son combat à faire reconnaître le statut de DOCTORANT (et non pas thésard !).

Je remercie bien entendu tout le "staff" technique du LASIM (Michel, Jacques, les 2 Marc et Thierry) sans qui rien ne fut possible, ainsi que Francisco, mon super informaticien souffre douleur. Et merci à toutes les autres équipes du LASIM pour leur accueil.

Je n'oublie pas de remercier Tamara Ménard et Yves Godet de l'INERIS avec qui j'ai eu un immense plaisir à travailler, ainsi que tous les autres membres du pôle "Qualité de l'Air" qui m'ont accueilli avec gentillesse.

Je remercie Derk Weidauer et Matthias Ulbricht de la société ELIGHT Laser System, pour leur formation et leur collaboration dans mes expériences LIDAR. (Thank you!)

Et je tiens également à remercier Frédéric Bouvier, directeur de COPARLY (Comité pour le Contrôle de la Pollution Atmosphérique sur le Rhône et la Région Lyonnaise), pour m'avoir fait confiance en m'engageant dans son équipe avant la fin de ma thèse, et permis de la soutenir dans les meilleures conditions.

Enfin, je termine en remerciant tous les membres de ma famille pour le soutien et l'affection qu'ils ont su m'apporter. Et plus particulièrement mes parents, mon frère Julien, et ma sœur Laure, qui peuvent être fiers d'eux-mêmes plus que de moi, et à qui je dédie cette thèse.

Merci du fond du cœur...

- Résumé -

La surveillance de la qualité de l'air est devenue dans beaucoup de pays une préoccupation importante de la population, comme du gouvernement. Ainsi, cette thèse a été financée par l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) et par l'Institut National de l'Environnement Industriel et de Risques (INERIS). Notre travail s'est axé sur la détection optique des polluants atmosphériques, et plus principalement sur la technique LIDAR (Light Detection And Ranging), qui permet de sonder l'atmosphère à distance tel un RADAR optique, en analysant le signal rétrodiffusé d'une impulsion laser.

Grâce à de nombreuses collaborations, nous avons pu utiliser le LIDAR Elight 510M implanté en mars 1999 dans le réseau de qualité de l'air de la Ville de Lyon (COPARLY). Nous avons ainsi pu évaluer, pour la première fois, les performances d'un système DIAL (Differential Absorption Lidar) sur 5 polluants gazeux: dioxyde de soufre, dioxyde d'azote, ozone, toluène et benzène. Les évaluations ont été effectuées à l'INERIS, selon les normes AFNOR X20-300 et VDI-DIN 4210, avec une méthode originale utilisant des cellules de calibrage.

Une partie plus fondamentale de ce document est dédiée à la caractérisation optique des aérosols urbains, et en particulier les particules nanométriques (suies) issues de la combustion de moteurs diesel. Nous présentons des expériences originales de diffusion multispectrale de ces suies qui présentent une structure fractale. Pour analyser nos résultats, nous utilisons des modèles fractals de diffusion prenant en compte les interactions intra-agrégat.

Enfin, nous présentons des résultats obtenus dans le cadre de deux campagnes de mesures LIDAR (ozone et aérosols) ayant permis l'analyse d'épisodes de formation d'ozone en été 1999 : à Paris, où nous avons comparé 33h de mesures LIDAR ozone avec celles des capteurs de la Tour Eiffel sur 3 étages ; et à Lyon, où l'accent a été mis sur la modélisation photochimique de l'atmosphère. Grâce aux cartographies 3D obtenues, nous avons pu, en particulier, valider un modèle photochimique de formation d'épisodes d'ozone avec un LIDAR, ce qui est essentiel pour une prévention future des épisodes de pollution à l'ozone.

- Summary -

One of today's major concerns for populations and governments is air quality. The present work has been supported by environmental agencies ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) and INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et de Risques). We studied the optical detection of atmospheric pollutants by the LIDAR technique (Light Detection And Ranging), where backscattered signals are recorded range resolved, as an optical RADAR.

Thanks to many collaborations, we could evaluate for the first time the performances of a LIDAR system in the frame of AFNOR and VDI/DIN standards. The technique used for the evaluation is based on an original set-up involving calibration cells inserted in the optical path. The LIDAR system tested was the LIDAR 510M ELIGHT implemented since 1999 into the air quality network of the city Lyon (COPARLY). We evaluated this DIAL system (Differential Absorption LIDAR) at INERIS, on 5 pollutants: sulphur dioxide, nitrogen dioxide, ozone, toluene and benzene.

Another part of the work is dedicated to the optical characterisation of urban aerosols, and in particular of nanometric soot particles from a diesel engine. Original experiments and study of multispectral scattering are presented. Fractal theories including intra-cluster scattering have been used for analysing the results.

Finally, we report two LIDAR measurement campaigns during summer smog episodes. The first in Paris, where ozone LIDAR measurements are compared to spot monitors at three levels of the Eiffel Tower within 33h; and the second in Lyon, where the obtained 3D mappings of ozone concentrations could be used to validate a photochemical model. Such validations are essential for predicting future ozone episodes.

TABLE DES MATIERES

RÉSUMÉ (Français)	3
RÉSUMÉ (Anglais)	4
INTRODUCTION GÉNÉRALE	9
Chapitre 1: De la pollution atmosphérique et des techniques pour sa détection	11
1. LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE (INTRODUCTION)	13
2. NOTIONS DE METEOROLOGIE	14
2.1. ECHELLES METEOROLOGIQUES	14
2.2. COUCHES ATMOSPHERIQUES	14
2.3. VENT ET TURBULENCE	16
2.4. BILAN RADIATIF	17
2.5. TEMPERATURE ET PRESSION, STABILITE ATMOSPHERIQUE	20
2.6. INVERSIONS DE TEMPERATURE ET CONVECTION	22
3. LES POLLUANTS ATMOSPHERIQUES	24
3.1. LES POLLUANTS PRIMAIRES	24
3.1.1. <i>Le dioxyde de soufre (SO₂)</i>	24
3.1.2. <i>Les oxydes d'azote (NO_x)</i>	24
3.1.3. <i>Les particules en suspension (PS) ou aérosols</i>	25
3.1.4. <i>Les hydrocarbures (HAP, COV, ...)</i>	26
3.1.5. <i>Le monoxyde de carbone (CO)</i>	27
3.1.6. <i>L'acide chlorhydrique (HCl)</i>	27
3.1.7. <i>Le plomb</i>	27
3.2. LES POLLUANTS SECONDAIRES: PHOTOCHEMIE DE L'OZONE	27
3.3. VALEURS DE REFERENCE	31
3.3.1. <i>Les unités de mesure (µg/m³, ppm, ppb, ...)</i>	31
3.3.2. <i>Seuils et valeurs limites</i>	32
4. LA DETECTION DES POLLUANTS	34
4.1. ANALYSEUR DE DIOXYDE DE SOUFRE PAR FLUORESCENCE U.V.	34
4.2. ANALYSEUR D'OXYDES D'AZOTE PAR CHIMILUMINESCENCE	34
4.3. ANALYSEUR DE POUSSIERES DANS L'AIR AMBIANT	35
4.3.1. <i>Jauge Bêta</i> :	35
4.3.2. <i>Microbalance à diapason</i>	36
4.4. ANALYSEUR D'HYDROCARBURES ET COV TOTAUX: DETECTEUR A IONISATION DE FLAMME (FID)	37
4.5. ANALYSEUR DE BTEX PAR CHROMATOGRAPHIE / FID	38
4.6. ANALYSEUR DE MONOXYDE DE CARBONE PAR CORRELATION IR	39
4.7. ANALYSEUR D'OZONE PAR PHOTOMETRIE U.V.	39
4.8. ANALYSEURS DOAS ET FTIS	40
5. CONCLUSION	42
6. REFERENCES	43

Chapitre 2: Techniques LIDAR/DIAL et présentation du LIDAR ELIGHT 510M _____ 45

1. LA TECHNIQUE LIDAR	47
1.1. LE PRINCIPE LIDAR	47
1.2. LA TECHNIQUE DIAL (LIDAR A ABSORPTION DIFFERENTIELLE).....	50
1.3. EXEMPLES ET INTERETS DES MESURES LIDAR/DIAL	54
2. PRESENTATION DU LIDAR/DIAL MOBILE ELIGHT 510M	56
2.1. DESCRIPTION GENERALE	56
2.2. DESCRIPTION TECHNIQUE.....	60
2.3. CHOIX DES LONGUEURS D'ONDE DIAL POUR CHAQUE POLLUANT - INTERFERENCES	65
2.3.1. <i>Le dioxyde de soufre (SO₂)</i>	66
2.3.2. <i>Le dioxyde d'azote (NO₂)</i>	68
2.3.3. <i>L'ozone (O₃)</i>	69
2.3.4. <i>Le toluène (C₇H₈) et le benzène (C₆H₆)</i>	70
2.3.5. <i>Tableau des interférences entre les différents polluants mesurés</i>	72
2.4. CELLULES DE CALIBRAGE POUR L'EVALUATION DU LIDAR	73
3. CONCLUSION	77
4. REFERENCES	78

Chapitre 3: Evaluation des caractéristiques d'un LIDAR avec une cellule de calibration _____ 81

1. INTRODUCTION	83
2. PRINCIPE DE L'EVALUATION AVEC UNE CELLULE DE REFERENCE	84
3. DEFINITIONS ET METHODES D'EVALUATION DES CARACTERISTIQUES METROLOGIQUES D'UN LIDAR	89
3.1. LINEARITE - DROITE DE CALIBRAGE	89
3.2. LIMITES DE QUANTIFICATION	89
3.3. ESSAIS DE REPRODUCTIBILITE (DERIVE)	90
3.4. PORTEE ET LIMITE OPTIMALE DE DETECTION	90
3.5. INTERFERENCES AVEC LA MESURE DES AUTRES POLLUANTS GAZEUX	91
4. RESULTATS DE L'EVALUATION POUR LA MESURE DIAL DU DIOXYDE D'AZOTE (NO₂) ... 93	
4.1. ETUDE PRELIMINAIRE: PHOTODISSOCIATION - DIMERISATION DU NO ₂	93
4.1.1. <i>Schéma et principe de l'expérience</i>	95
4.1.2. <i>Résultat de l'étude</i>	96
4.1.3. <i>Conclusion de l'étude</i>	99
4.1.4. <i>Dimérisation</i>	99
4.2. EVALUATION DU LIDAR POUR LA MESURE DU NO ₂	100
4.2.1. <i>Courbe de linéarité - Calibrage</i>	100
4.2.2. <i>Limite de quantification selon la norme NF X20-300</i>	101
4.2.3. <i>Limite de quantification avec un gaz zéro dans les deux cellules</i>	102
4.2.4. <i>Limite de quantification avec $\lambda_{ON} = \lambda_{OFF}$</i>	103
4.2.5. <i>Portée du LIDAR pour le NO₂</i>	104
4.2.6. <i>Interférence du NO₂</i>	106
4.3. PROBLEMES RENCONTRES ET CONCLUSION.....	107
5. RESULTATS DE L'EVALUATION POUR LA MESURE DIAL DE L'OZONE (O₃) 108	
5.1. COURBE DE LINEARITE - CALIBRAGE	109
5.2. LIMITES DE QUANTIFICATION	111
5.2.1. <i>Selon la norme X20-300</i>	111

5.2.2.	<i>Avec un gaz zéro dans les deux cellules</i>	112
5.2.3.	<i>En utilisant deux fois la même longueur d'onde ($\lambda_{ON} = \lambda_{OFF}$)</i>	113
5.3.	PORTEE DU LIDAR POUR L'OZONE	113
5.4.	INTERFERENCE DE L'OZONE	115
5.5.	CONCLUSION POUR L'OZONE.....	116
6.	RESULTATS DE L'EVALUATION POUR LA MESURE DIAL DU TOLUENE (C₇H₈).....	117
6.1.	COURBE DE LINEARITE - CALIBRAGE	117
6.2.	LIMITES DE QUANTIFICATION	119
6.2.1.	<i>Selon la norme X20-300</i>	119
6.2.2.	<i>Avec un gaz de zéro dans les deux cellules</i>	120
6.2.3.	<i>En utilisant deux fois la même longueur d'onde ($\lambda_{ON} = \lambda_{OFF}$)</i>	121
6.3.	PORTEE DU LIDAR POUR LE TOLUENE	122
6.4.	INTERFERENCE DU TOLUENE.....	123
6.5.	ESSAIS DE REPRODUCTIBILITE	123
6.6.	CONCLUSION POUR LE TOLUENE	124
7.	RESULTATS DE L'EVALUATION POUR LA MESURE DIAL DU BENZENE (C₆H₆).....	125
7.1.	COURBE DE LINEARITE - CALIBRAGE	125
7.2.	LIMITES DE QUANTIFICATION	127
7.2.1.	<i>Selon la norme X20-300</i>	127
7.2.2.	<i>Avec un gaz de zéro dans les deux cellules</i>	128
7.2.3.	<i>En utilisant deux fois la même longueur d'onde ($\lambda_{ON} = \lambda_{OFF}$)</i>	128
7.3.	PORTEE DU LIDAR POUR LE BENZENE	129
7.4.	CONCLUSION POUR LE BENZENE	129
8.	RECAPITULATIF ET CONCLUSION	130

Chapitre 4: Caractérisation optique de particules aérosols (diesel) issues d'un échappement moteur 133

1.	THEORIE DE LA DIFFUSION DE LA LUMIERE.....	135
1.1.	RAPPELS ELECTROMAGNETIQUES	135
1.2.	CAS DES PARTICULES SPHERIQUES : LA THEORIE DE LORENTZ – MIE.....	136
1.3.	LIMITE DE LA PARTICULE PETITE DEVANT LA LONGUEUR D'ONDE: DIFFUSION RAYLEIGH	139
1.4.	CAS DES AEROSOLS TYPE SUIE (DIESEL) : THEORIES FRACTALES.....	141
1.4.1.	<i>Sans interaction entre les monomères</i>	142
1.4.2.	<i>Avec interaction entre les monomères</i>	144
2.	CARACTERISTIQUES DES PARTICULES DE SUIE ISSUES D'UNE COMBUSTION.....	147
2.1.	MODÈLES DE NUCLÉATION	147
2.2.	CARACTERISTIQUES (DIMENSIONS FRACTALES, TAILLES, INDICES,.....)	147
2.3.	CARACTERISATION OPTIQUE	149
3.	EXPERIENCE DE DIFFUSION MULTISPECTRALE SUR DES PARTICULES DIESEL.....	151
3.1.	DESCRIPTION DE L'EXPERIENCE ET DES MESURES EFFECTUEES.....	151
3.2.	ANALYSE GRANULOMETRIQUE ET CHIMIQUE	154
3.2.1.	<i>Microscopie à fluorescence RX</i>	154
3.2.2.	<i>Microscopie électronique à balayage (SEM)</i>	155
3.3.	MESURES MULTISPECTRALES ET ANALYSE DES RESULTATS	158
3.3.1.	<i>Comparaison des mesures avec et sans analyseur</i>	158
3.3.2.	<i>Mesures du rapport de dépolarisation</i>	161
3.3.3.	<i>Mesures dans l'U.V.</i>	163
4.	CONCLUSION ET PERSPECTIVES	167
5.	REFERENCES	168

Chapitre 5: Campagnes de mesures LIDAR en air ambiant - Lyon, Paris, été 1999 171

1. CAMPAGNE D'ETUDE DE L'OZONE SUR LYON (« ELO » - JUIN 1999)	173
1.1. STRATEGIE DE LA CAMPAGNE DE MESURE.....	173
1.2. MESURES QUANTITATIVES DES AEROSOLS AVEC LE LIDAR DU LASIM	176
1.2.1. <i>Mesurer les aérosols par LIDAR</i>	176
1.2.2. <i>Résultats du LIDAR aérosols</i>	179
1.2.3. <i>Détermination de la couche limite pour la modélisation</i>	181
1.3. MESURES DE L'OZONE AVEC LE LIDAR 510M	184
1.3.1. <i>Résultats LIDAR/DIAL ozone - Comparaisons LIDAR / capteurs</i>	184
1.3.2. <i>Comparaison mesures LIDAR / résultats modélisation</i>	188
1.4. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES POUR LA CAMPAGNE ELO.....	195
2. CAMPAGNE D'OZONE A PARIS, JUILLET 1999	196
2.1. STRATEGIE DE LA CAMPAGNE.....	196
2.2. RESULTATS - COMPARAISONS LIDAR / CAPTEURS	198
2.3. ETUDE STATISTIQUE DES RESULTATS	207
2.3.1. <i>Explication du test statistique utilisé</i>	207
2.3.2. <i>Résultats sur la totalité des mesures</i>	208
2.3.3. <i>Résultats selon les altitudes</i>	209
2.3.4. <i>Discussion des résultats</i>	210
2.3.5. <i>Conclusion de l'étude</i>	217
2.4. DISCUSSION SUR LA FORMATION DE L'EPISODE D'OZONE ENREGISTRE.....	218
2.5. CONCLUSION DE LA CAMPAGNE DE PARIS.....	224
3. CONCLUSION DU CHAPITRE	225
4. REFERENCES	226
CONCLUSION GÉNÉRALE	229
ANNEXES (Publications)	231

Introduction générale

Ce nouveau millénaire qui commence est l'occasion pour chacun d'entre nous de se pencher sur le passé pour mieux songer à l'avenir. Ainsi s'aperçoit-on que la plupart des découvertes et inventions utilisées dans notre quotidien, tel que l'automobile ou le laser par exemple, ne datent que du siècle dernier, et qu'en 100 ans, l'activité humaine a été bien plus importante que durant mille ans. Mais toutes ces innovations et cette activité ont également engendré des problèmes qui n'existaient pas auparavant ou dans une moindre mesure, comme, pour ne citer qu'elle, la pollution atmosphérique.

La progression de ces nuisances étant pratiquement aussi rapide que celle des technologies qui les créent, il est parfois demandé aux instances gouvernementales de réagir et d'apporter des solutions. Ainsi par exemple, le 19 décembre 1996 a été votée en France la loi 96-1236 sur "l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie", qui stipule entre autre que toutes les agglomérations de plus de 100000 habitants doivent être dotées d'un dispositif de surveillance de la qualité de l'air. On compte à ce jour 39 Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA, associations loi 1901) qui forment des réseaux de surveillance. Ils ont non seulement pour but de mesurer et de contrôler la qualité de l'air pour informer la population dès qu'un niveau d'alerte est atteint, mais également d'étudier les phénomènes de pollution, afin d'évaluer les risques et d'aider à l'orientation des politiques de gestion de la qualité de l'air et de l'aménagement du territoire.

A l'échelle nationale, des institutions gouvernementales telles que l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) ou l'Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS) ont également en charge d'étudier la pollution, ainsi que les outils servant à la mesure des polluants. Le travail d'étude rapporté dans ce mémoire a été mené dans le cadre d'une collaboration entre ces deux instances et le Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire (LASIM, Université Lyon1), sous la direction de Jean-Pierre WOLF¹, Michel NOMINE² et Christian ELICHEGARAY³. Il fut axé sur la détection optique des polluants atmosphériques, et plus principalement sur la technique LIDAR (Light Detection And Ranging), permettant de sonder l'atmosphère à distance en analysant le signal rétrodiffusé d'une impulsion laser. Nous présentons des résultats obtenus pour la première fois, sur l'évaluation d'un système utilisant la technique DIAL (Differential Absorption LIDAR).

Dans une première partie, nous introduisons le lecteur à des notions de météorologie nécessaires à la compréhension de la pollution atmosphérique, ainsi qu'aux principaux polluants rencontrés dans l'atmosphère et aux techniques habituellement utilisées pour leur détection (capteurs ponctuels).

Puis, nous présentons en détail les techniques LIDAR et DIAL, ainsi que le système LIDAR ELIGHT 510M qui a servi à notre étude, pouvant mesurer cinq polluants: dioxyde de soufre, dioxyde d'azote, ozone, toluène et benzène. Il s'agit du LIDAR/DIAL du réseau de surveillance de la qualité de l'air de la Ville de Lyon (COPARLY), implanté depuis mars 1999. Nous discutons également les avantages d'un tel système vis à vis des capteurs classiques (détection à distance, visions 2D et 3D,...).

¹ Professeur d'Université au LASIM

² Directeur Scientifique à la direction des risques chroniques de l'INERIS

³ Ingénieur Scientifique ADEME - Responsable du département AIR

La troisième partie rapporte les travaux d'évaluation des performances de ce LIDAR qui ont été menés sur le site de l'INERIS, selon les normes AFNOR X20-300 et VDI-DIN 4210, avec une méthode originale utilisant des cellules de calibrage. Nous présentons cette méthode en détail et les résultats obtenus pour la linéarité, la limite de détection, la portée, la reproductibilité, et les interférences sur les cinq polluants que le système peut détecter.

Une quatrième partie plus fondamentale est dédiée à la caractérisation optique des aérosols urbains, interférant souvent avec les mesures LIDAR. Cette étude s'est déroulée au LASIM, et concernait plus particulièrement les particules nanométriques de type suies, issues de la combustion d'un moteur diesel, et présentant une structure fractale. Après un rappel des théories de diffusion de la lumière par des particules, ainsi que des caractéristiques connues pour les suies fractales, nous présentons une expérience originale de diffusion multispectrale par de telles particules. Pour analyser nos résultats, une collaboration a été liée avec Robert Botet⁴, théoricien développant des modèles fractals de diffusion prenant en compte les interactions intra-agrégat.

Enfin, la dernière partie est consacrée aux résultats obtenus dans le cadre de deux campagnes de mesures LIDAR en air ambiant (ozone et aérosols) ayant permis l'analyse d'épisodes de formation d'ozone en été 1999 dans deux grandes agglomérations françaises. A Lyon, où l'accent a été mis sur la modélisation photochimique de l'atmosphère, et grâce aux cartographies 3D obtenues avec un LIDAR, nous avons pu valider un modèle photochimique de formation d'épisodes d'ozone. A Paris, où 33h de mesures LIDAR ozone ont été comparées avec celles des capteurs de la Tour Eiffel sur 3 étages, permettant ainsi d'évaluer les mesures d'un système LIDAR/DIAL en air ambiant.

⁴ Directeur de Recherche au CNRS de l'Université Paris-Sud - Laboratoire de Physique des Solides (Orsay)

Chapitre 1 : De la pollution atmosphérique et des techniques pour sa détection

- Plan du chapitre 1-

1. LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE (INTRODUCTION).....	13
2. NOTIONS DE METEOROLOGIE	14
2.1. ECHELLES METEOROLOGIQUES	14
2.2. COUCHES ATMOSPHERIQUES	14
2.3. VENT ET TURBULENCE	16
2.4. BILAN RADIATIF	17
2.5. TEMPERATURE ET PRESSION, STABILITE ATMOSPHERIQUE	20
2.6. INVERSIONS DE TEMPERATURE ET CONVECTION	22
3. LES POLLUANTS ATMOSPHERIQUES	24
3.1. LES POLLUANTS PRIMAIRES.....	24
3.1.1. <i>Le dioxyde de soufre (SO₂)</i>	24
3.1.2. <i>Les oxydes d'azote (NO_x)</i>	24
3.1.3. <i>Les particules en suspension (PS) ou aérosols</i>	25
3.1.4. <i>Les hydrocarbures (HAP, COV, ...)</i>	26
3.1.5. <i>Le monoxyde de carbone (CO)</i>	27
3.1.6. <i>L'acide chlorhydrique (HCl)</i>	27
3.1.7. <i>Le plomb</i>	27
3.2. LES POLLUANTS SECONDAIRES: PHOTOCHEMIE DE L'OZONE	27
3.3. VALEURS DE REFERENCE	31
3.3.1. <i>Les unités de mesure (µg/m³, ppm, ppb, ...)</i>	31
3.3.2. <i>Seuils et valeurs limites</i>	32
4. LA DETECTION DES POLLUANTS	34
4.1. ANALYSEUR DE DIOXYDE DE SOUFRE PAR FLUORESCENCE U.V.....	34
4.2. ANALYSEUR D'OXYDES D'AZOTE PAR CHIMILUMINESCENCE	34
4.3. ANALYSEUR DE POUSSIÈRES DANS L'AIR AMBIANT	35
4.3.1. <i>Jauge Bêta</i> :.....	35
4.3.2. <i>Microbalance à diapason</i>	36
4.4. ANALYSEUR D'HYDROCARBURES ET COV TOTAUX: DETECTEUR A IONISATION DE FLAMME (FID)....	37
4.5. ANALYSEUR DE BTEX PAR CHROMATOGRAPHIE / FID	38
4.6. ANALYSEUR DE MONOXYDE DE CARBONE PAR CORRELATION IR.....	39
4.7. ANALYSEUR D'OZONE PAR PHOTOMETRIE U.V.....	39
4.8. ANALYSEURS DOAS ET FTIS	40
5. CONCLUSION	42
6. REFERENCES	43

1. La pollution atmosphérique (Introduction)

La pollution atmosphérique est, au sens littéral du terme, une souillure qui affecte l'air. Une des meilleures définitions qui en ait été donnée revient au conseil de l'Europe dans son rapport du 14 septembre 1967 :

"Il y a pollution de l'air lorsque la présence d'une substance étrangère ou une variation importante de la proportion de ses constituants est susceptible de provoquer un effet nuisible, ou de créer une gêne, compte tenu des connaissances scientifiques du moment."

Selon une définition officielle de la Maison Blanche (1965), la pollution est "une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme un sous-produit de l'action humaine".

La pollution recouvre une multitude de mécanismes et d'actions dont les conséquences sont une dégradation de notre environnement. On peut désigner la pollution comme l'effet des diverses substances déversées par l'homme et ses activités dans la biosphère. Certaines de ces substances sont pourtant inoffensives, mais leur concentration et leur accumulation les rendent polluantes. C'est le cas par exemple du dioxyde de carbone, qui accentue l'effet de serre, et qui s'étant accumulé depuis le début de l'ère industrielle présente actuellement un véritable danger pour l'avenir climatique de notre planète.

Les polluants sont des agents de nature physique, chimique ou biologique susceptibles de contaminer les divers écosystèmes. Un polluant est aussi une substance qui se trouve dans les différents biotopes à une concentration supérieure à sa concentration habituelle.

Après une introduction à quelques notions de météorologie, nous nous intéresserons aux polluants atmosphériques (essentiellement gazeux) et à leurs techniques de détection.

Sans être exhaustif, ce chapitre veut simplement souligner la complexité de la chimie de notre atmosphère, et par là même, l'intérêt des nouvelles techniques de mesures, comme le LIDAR¹, bien approprié pour scruter l'atmosphère à distance, mais qui comme nous le verrons par la suite, reste complémentaire aux appareils de mesure dits "ponctuels".

¹ LIDAR= Light Detection And Ranging

2. Notions de météorologie

La météorologie est l'étude de la dynamique de l'atmosphère. Elle joue un rôle essentiel vis à vis de la pollution atmosphérique, et notamment de la dispersion et du transport des polluants. Elle prend en compte les conditions météorologiques bien connues du grand public que sont le vent, la température, la pression ou l'humidité, mais fait aussi appel à des notions moins connues telles que la turbulence, la stabilité atmosphérique, le bilan radiatif, la convection, l'inversion de températures, ...

Le but de ce paragraphe n'est pas d'étudier tous les processus de la dynamique de l'atmosphère, mais de donner une idée générale des notions à connaître pour l'étude la pollution atmosphérique. Ces notions sont essentielles pour l'analyse d'épisodes de pollution, comme nous le verrons dans les chapitres suivants.

2.1. Echelles météorologiques

La dynamique de l'atmosphère met en jeu des phénomènes se déroulant sur différentes échelles temporelles et spatiales. En météorologie, on distingue principalement trois échelles : **macroscopique**, **mésoscopique** et **microscopique**¹: [Seinfeld, 1986]

La première définit une très grande échelle de plusieurs centaines de kilomètres de distance et s'étendant sur un domaine temporel de plusieurs jours ou semaines. On utilise plus souvent le terme d'échelle **synoptique** pour la définir. Les champs semi-permanents de basses ou hautes pressions, océaniques ou continentaux, sont par exemple des phénomènes synoptiques.

L'échelle microscopique(ou locale) comprend des phénomènes s'étendant sur l'ordre du kilomètre et de la minute ou de l'heure, comme la dispersion d'un panache de fumée, le flux d'air complexe à proximité d'un immeuble, ...

L'échelle mésoscopique se situe entre les deux, et comprend des phénomènes tels que la brise marine, les vents de vallées ou encore les fronts de pressions migratoires, ...

2.2. Couches atmosphériques

Notre atmosphère peut être décomposée en couches, selon plusieurs critères tels que la température, la densité ou la composition chimique. Du point de vue de la dispersion des polluants atmosphériques et de la météorologie, la température est le paramètre le plus crucial, et l'on identifie généralement les couches suivantes [Seinfeld, 1986]:

La **troposphère** : couche la plus proche du sol, qui s'étend jusqu'à une dizaine de kilomètres en altitude (entre 15km au niveau de l'équateur et 10km aux pôles). Dans cette couche, la température décroît de 6,5°C à 10°C par km. Cette convection naturelle (cf. plus loin « convection et inversion de température ») assure un assez bon brassage de l'air, et donc des polluants.

Au plus bas de cette couche, on trouve la **couche limite**, qui peut être définie comme étant la partie de la troposphère qui est directement influencée par la présence de la surface terrestre, et qui subit les effets des forces de surface sur une échelle de temps très courte (de l'ordre de l'heure ou moins). Parmi ces forces on entend les phénomènes de friction, l'évaporation, les transferts de chaleur, la

¹ également appelées échelles globale, régionale et locale.

modification des flux des masses d'air due à la topographie, et l'émission de polluants. L'épaisseur de cette couche est variable en fonction du temps : variant généralement de quelques centaines de mètres (la nuit) jusqu'à 1 à 2 kilomètres (en journée).

Au-dessus de cette couche, on parle d'**atmosphère ou de troposphère libre**, jusqu'à la limite supérieure de la troposphère (la *tropopause*) faisant l'interface avec la couche suivante.

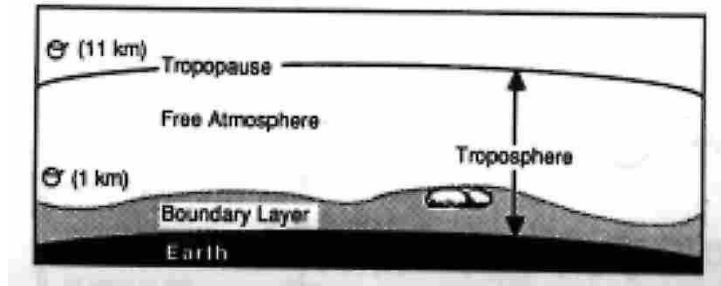


Figure 1: Structure de la troposphère (couche limite et atmosphère libre) [Stull, 1988]

La **stratosphère** : elle s'étend de la tropopause (~12km) jusqu'à environ 50km d'altitude. Dans les plus basses altitudes (15 ~ 25km), la température y est à peu près constante ou légèrement décroissante (selon la latitude), puis elle augmente avec l'altitude, dû à l'absorption des radiations UV par les molécules d'ozone. En haut de la stratosphère (*stratopause*), on atteint des températures de l'ordre de 270K (~ 0°C).

La **mésosphère** : de 50km à 85km d'altitude, la température décroît de nouveau jusqu'à atteindre environ 175K (~ -100°C), la température la plus froide de l'atmosphère.

Enfin, la **thermosphère** : la plus haute couche atmosphérique, où la densité moléculaire devient extrêmement faible (environ 10^{13} moléc.cm⁻³, comparé à $2,5 \cdot 10^{19}$ moléc.cm⁻³ au niveau de la mer). A ces altitudes, les rayonnements solaires UV intenses dissocient les molécules N₂ et O₂, et les températures peuvent y excéder 1000K (>700°C).

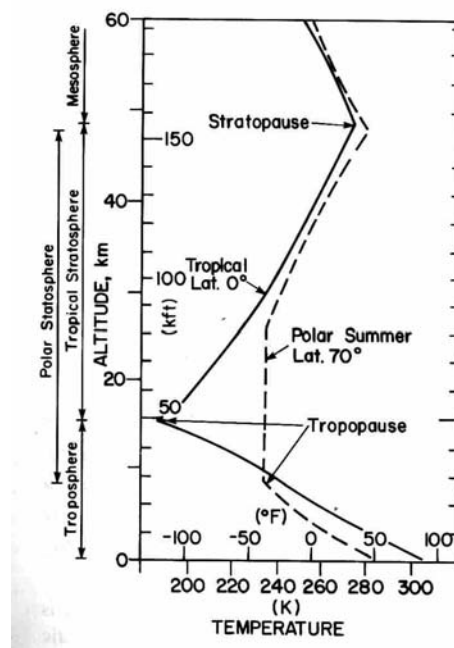


Figure 2: Profil des températures en fonction de l'altitude (couches atmosphériques) [Seinfeld, 1986]

2.3. Vent et turbulence

La vitesse du vent peut exercer une influence sur les niveaux de concentrations de polluants : un vent faible favorise l'accumulation des polluants, un vent fort, leur transport, et un vent turbulent, leur dispersion. Généralement, la vitesse du vent augmente avec l'altitude (atmosphère plus libre), d'où un transport des polluants meilleur en altitude.

Pour être plus précis, on peut diviser le vent ou les flux d'air en trois catégories:

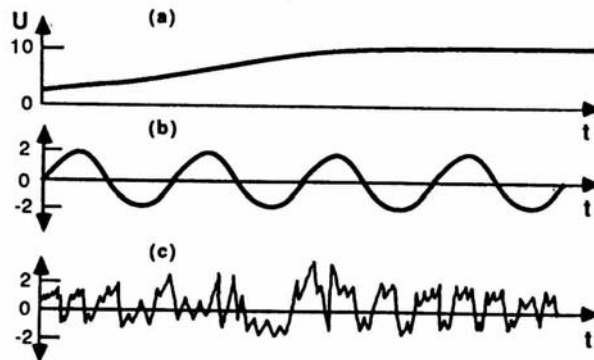


Figure 3: Représentation d'une composante axiale du vent (a), d'une vague (b) et d'une turbulence (c) [Stull, 1988]

La **composante principale du vent**, qui est responsable du transport rapide horizontal, appelé aussi *advection*. L'intensité de la composante horizontale dans la couche limite varie généralement entre 1 et 10 m.s^{-1} ; les valeurs de la composante verticale sont beaucoup petites, de l'ordre du millimètre ou de centimètre par seconde. Les phénomènes de friction font que les valeurs sont plus petites près du sol.

Les **vagues** ou **ondulations**, qui peuvent être créées localement à partir du cisaillement des vents principaux sur des obstacles, ou qui sont propagées depuis des sources distantes telles que des orages ou des explosions. Dans la couche limite, on les observe plus généralement la nuit, et elles ne transportent que partiellement la chaleur, l'humidité ou les polluants; elles sont cependant efficaces pour le transport de l'énergie.

La **turbulence**, qui est issue de forces mécaniques (cisaillements, frictions de surface) et de forces thermiques (agitation, instabilité). A petite échelle, la turbulence va brasser la masse d'air et permettre la dilution locale des polluants; à plus grande échelle, en se combinant avec les ondulations, elles vont assurer le transport vertical de la chaleur, l'humidité ou des polluants. Généralement, plus la turbulence est importante, meilleure est la dispersion atmosphérique. Les situations dépressionnaires (basses pressions) correspondent généralement à une turbulence de l'air assez forte et donc de bonnes conditions de dispersion. En revanche, des situations anticycloniques (hautes pressions) où la stabilité de l'air ne permet pas la dispersion des polluants entraînent souvent des épisodes de pollution. L'apparition fréquente de turbulences près du sol est l'une des caractéristiques de la couche limite qui la différencie du reste de la troposphère. En dehors de cette couche, dans l'atmosphère libre, on peut trouver de la turbulence dans les nuages ou près des forts courants d'air (type "jet stream") où les cisaillements peuvent créer une "turbulence d'air clair". [Stull, 1988]

2.4. Bilan radiatif

Toute l'énergie que reçoit la Terre provient du Soleil. L'absorption et les pertes d'énergie radiative de la Terre et de l'atmosphère sont pratiquement les seuls responsables du temps (météo) qu'il y a sur Terre, autant sur une échelle microscopique que macroscopique. La température moyenne de la Terre reste pratiquement constante, ce qui veut dire que la terre et l'atmosphère perdent à peu près autant d'énergie par rayonnement vers l'espace qu'elles en reçoivent du soleil. Ces échanges d'énergie sont connues sous le nom de *balance énergétique terrestre* ou encore *bilan radiatif*. L'atmosphère contrôle la quantité d'énergie qui est transmise effectivement à la terre, ainsi que celle qui retourne dans l'espace, et joue donc un rôle important dans cette balance.

Le spectre d'intensité émis par le Soleil est globalement celui d'un corps noir à 6000 K (Figure 4). Bien que le spectre solaire couvre pratiquement tout le spectre électromagnétique, on remarque que la plupart de l'énergie solaire est émise dans une bande autour du visible, entre 400 et 700nm. Par contre, pour un corps noir de température proche de celle de la Terre (300 K), l'émission maximum se fait dans une bande plus dans l'Infra Rouge, vers 10 μm (Figure 5).

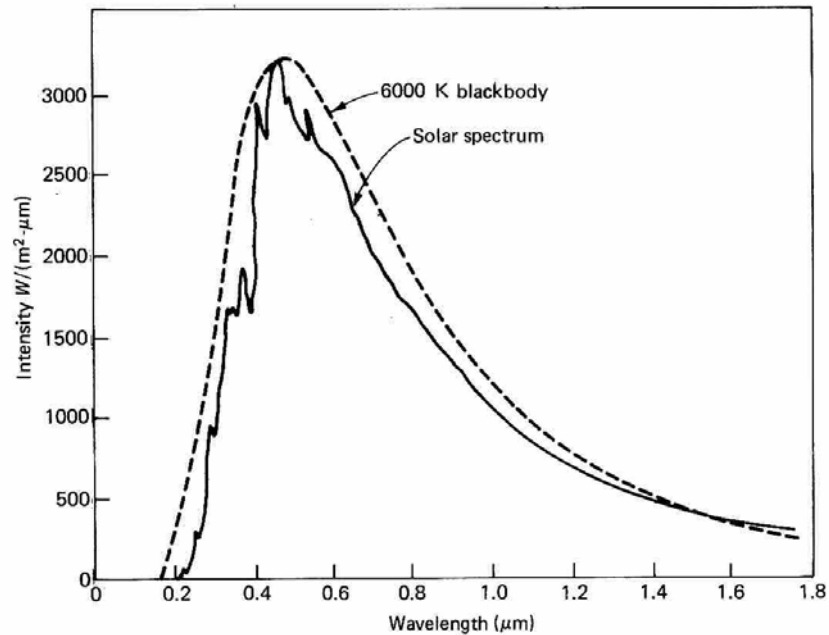


Figure 4: Spectre d'émission du Soleil et spectre d'un corps noir à 6000 K [Seinfeld, 1986]

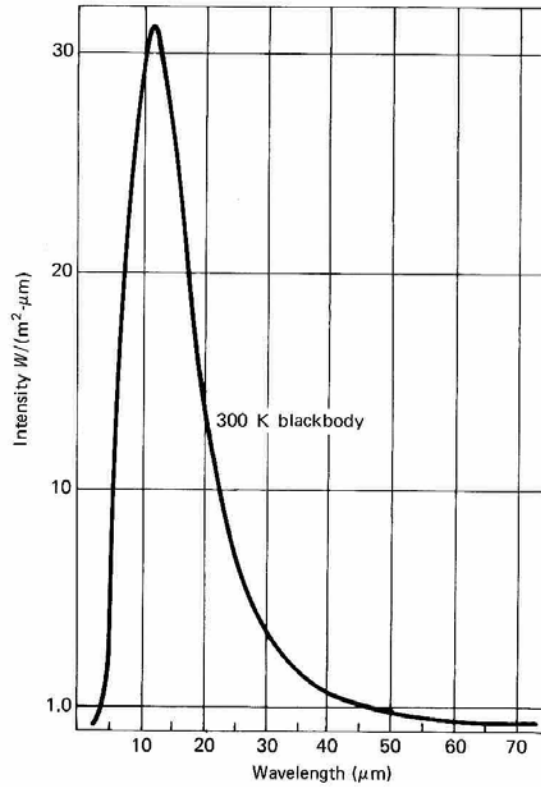


Figure 5: Spectre d'un corps noir à 300 K [Seinfeld, 1986]

Ces radiations vont donc intervenir dans le bilan radiatif, et notamment avec leur absorption par les gaz constituant l'atmosphère. En effet, c'est principalement grâce à l'échange d'énergie entre la terre et l'espace, ce qui dépend de ses "fenêtres" (bandes en longueur d'onde) de transmission (Figure 6).

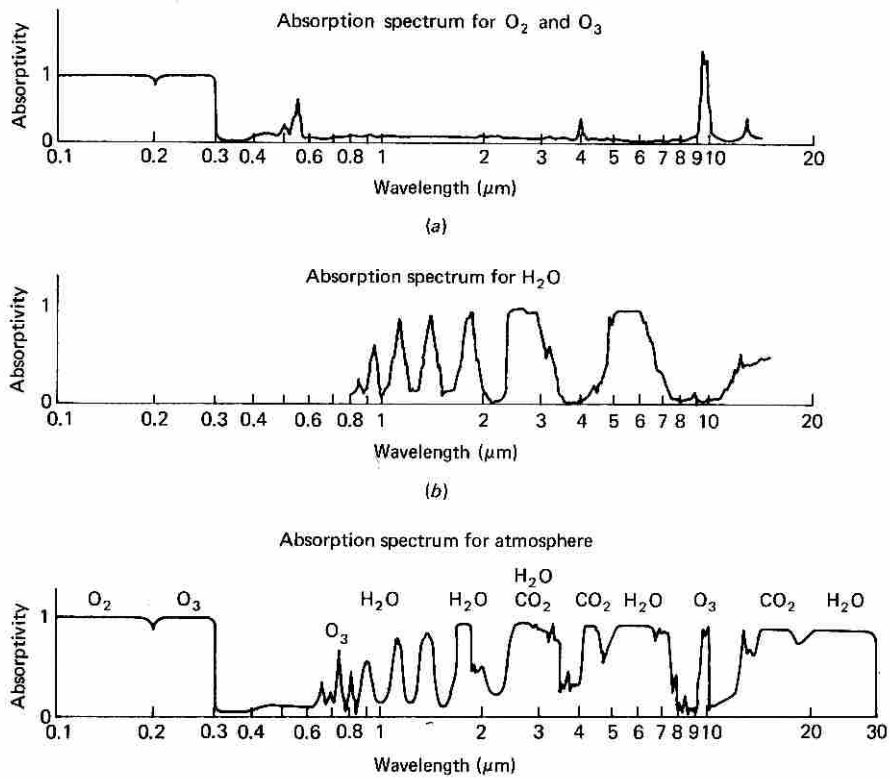


Figure 6: Spectres d'absorption pour O_2 , O_3 , H_2O et l'atmosphère [Miller, 1966]

Les processus entrant dans la balance énergétique de la Terre et qui déterminent sa température sont complexes et ne seront pas détaillés ici; néanmoins, nous pouvons en donner une représentation qualitative avec le schéma suivant :

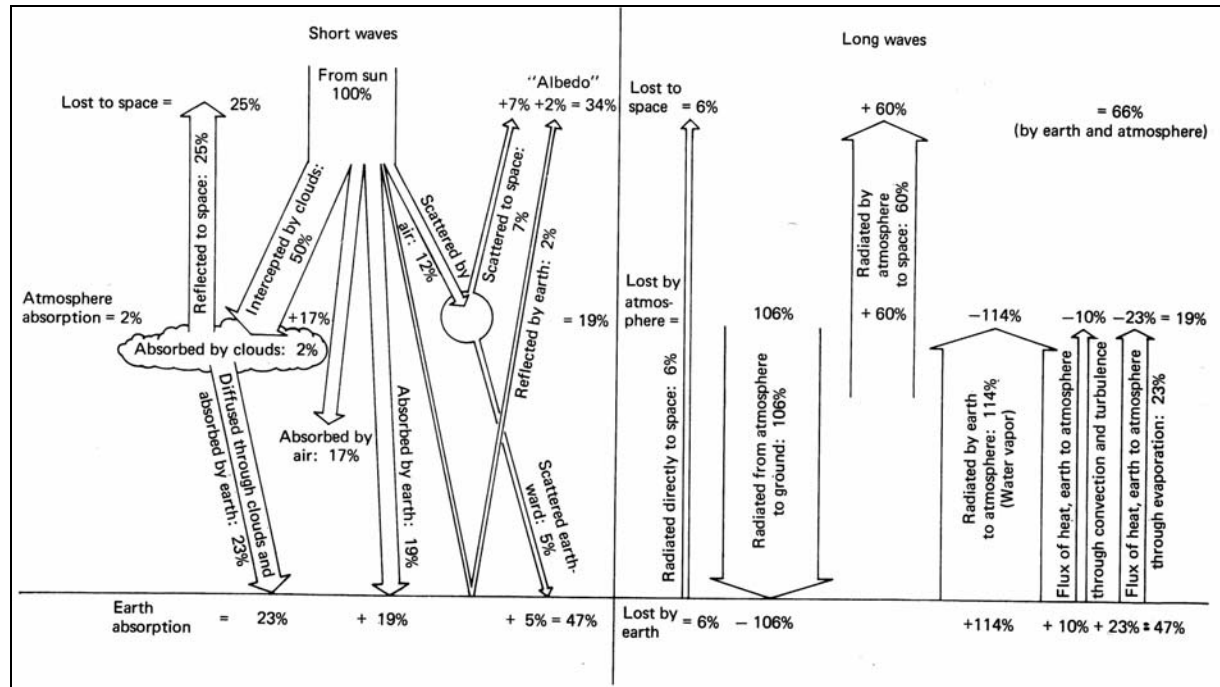


Figure 7: Balance énergétique de la Terre (bilan radiatif) [Miller, 1966]

L'ozone stratosphérique n'absorbe qu'une petite partie (env. 3%) de l'énergie solaire. Dans les couches plus basses de l'atmosphère, l'absorption devient plus importante (env. 17%) et les nuages et poussières réfléchissent une grande partie des radiations visibles (env. 25%). La terre absorbe tout de même pratiquement 50% de l'énergie provenant du Soleil. La partie réfléchiée par la terre et l'atmosphère est appelé l'**albédo**, et varie entre 30% et 50%, selon notamment la réflexion de la surface terrestre (pôles, océans, ...), et la présence ou non de nuages. Il est typique de prendre une valeur moyenne de l'albédo vers 34%.

La surface de la Terre émet également un rayonnement, mais comme nous l'avons vu, plutôt dans le domaine IR (au-dessus de 10µm), dû à sa température (corps noir à 300 K). Or, ces longueurs d'onde sont absorbées par l'atmosphère (CO₂, H₂O,... cf. Figure 6). Une partie de cette énergie est libérée vers l'espace, et une autre est réémise vers le sol (ce qui garde la chaleur au niveau de la surface terrestre). Le transfert d'énergie se fait essentiellement par conduction de la chaleur depuis la surface de la Terre vers l'atmosphère, ainsi que par évaporation d'eau suivi de sa condensation en libérant sa chaleur latente.

Au bilan, les pertes et les gains se compensent, autant au niveau de la surface terrestre que de l'atmosphère. Il existe bien sûr des différences entre le pôle nord et le pôle sud (voir la *convection*), mais globalement, la température moyenne de la Terre reste à peu près constante sur une échelle macroscopique. [Rogers, 1979 ; Seinfeld, 1986 ; Berner, 1987]

2.5. Température et pression, stabilité atmosphérique

La température agit sur la chimie des polluants : le froid diminue la volatilité de certains gaz tandis que la chaleur estivale contribue par exemple à la formation photochimique de l'ozone. Elle est aussi le principal paramètre caractérisant les couches atmosphériques.

La pression est liée à la température par les lois de la thermodynamique des gaz: dans les basses couches de l'atmosphère (troposphère), l'air peut être considéré comme un gaz parfait, de telle sorte qu'en chaque point de l'atmosphère on a:

$$\text{Eq. 1} \quad p = \frac{\rho \cdot R \cdot T}{M}$$

avec ρ la masse volumique de l'air ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), $R=8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ la constante des gaz parfaits, T la température, et $M \approx 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ la masse moléculaire de l'air.

La pression à n'importe quelle hauteur "z" étant due au poids de l'air au-dessus, la variation de pression en fonction de l'altitude s'écrit:

$$\text{Eq. 2} \quad \frac{dp(z)}{dz} = -\rho \cdot g \quad , \quad (g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2})$$

Soit, en substituant ρ dans l'Eq.1 :

$$\text{Eq. 3} \quad \frac{dp(z)}{dz} = -\frac{g \cdot M \cdot p}{R \cdot T}$$

La température n'étant pas constante avec l'altitude dans la troposphère, l'Eq.3 ne s'intègre pas aussi facilement. Pour connaître le profil vertical des températures dans la troposphère, on utilise le concept de "particule d'air": un petit volume d'air fictif, pouvant se déformer, dans la taille limite où le nombre de molécules échangées avec l'extérieur reste petit devant le nombre de molécules à l'intérieur du volume. Le mélange de l'atmosphère peut alors être vu simplement comme des "particules" d'air montant ou descendant en altitude. Et l'on définit alors la notion de **stabilité** ou d'**instabilité atmosphérique** :

Une atmosphère est *stable* si une "particule" d'air, écartée de sa position d'équilibre, a tendance à y revenir ; elle est *instable* dans le cas contraire. La stabilité ou l'instabilité de l'atmosphère sont les facteurs principaux de la dispersion atmosphérique: selon que l'atmosphère est stable (ou instable), la dilution des polluants est faible (ou importante).

Si on élève une "particule" d'air d'une certaine altitude, elle subit une chute de pression: elle va étendre son volume, et ce, de façon adiabatique (i.e. sans échange de chaleur avec l'extérieur); elle va donc chuter en température. Si la "particule" d'air soulevée est plus froide que le milieu environnant, elle sera plus lourde et redescendra donc à son niveau de départ : l'atmosphère sera alors *stable*. Si elle est plus chaude que le milieu environnant, elle a alors tendance à continuer son ascension: l'atmosphère est *instable*.

La stabilité va donc dépendre du taux de décroissance de la température avec l'altitude. Or, une "particule" d'air sec s'élevant dans une atmosphère d'air sec subit naturellement un refroidissement adiabatique. C'est cette variation de température qui va donc être la référence.

En utilisant la première loi de la thermodynamique:

Eq. 4 $dU = dQ + dW$

(où dU désigne l'augmentation de l'énergie interne du système : $dU = C_v \cdot dT$

dQ la chaleur fournie par l'extérieur : $dQ = 0$ si la transformation est adiabatique

et dW l'énergie perdue par le système sous forme de travail : $dW = -p \cdot dV$)

et encore une fois la loi des gaz parfaits :

$$p \cdot V = \frac{m \cdot R \cdot T}{M}$$

on a:

$$d(pV) = \frac{m \cdot R \cdot dT}{M} = p \cdot dV + V \cdot dp$$

d'où (Eq.4):

$$C_v \cdot dT = V \cdot dp - \frac{m \cdot R \cdot dT}{M} = \frac{m \cdot R \cdot T}{M} \cdot \frac{dp}{p} - \frac{m \cdot R \cdot dT}{M}$$

soit:

Eq. 5
$$\frac{dT}{dp} = \frac{\frac{m \cdot R \cdot T}{M \cdot p}}{C_v + \frac{m \cdot R}{M}}$$

ou encore, en utilisant l'Eq.3:

Eq. 6
$$\frac{dT}{dz} = -\frac{m \cdot g}{C_v + \frac{m \cdot R}{M}} = -\frac{g}{\hat{C}_v + \frac{R}{M}} = -\frac{g}{\hat{C}_p}$$

où \hat{C}_v et \hat{C}_p désignent la capacité calorifique massique à volume constant et à pression constante.

La quantité $\frac{g}{\hat{C}_p}$ est constante pour un air sec, et vaut $0,976^\circ\text{C}/100\text{m}$.

On appelle cette variation de température de référence le *taux de décroissance adiabatique et sec*. Si l'air contient de la vapeur d'eau, la capacité calorifique est modifiée, et le taux est plus petit.

Et donc, si $\frac{dT}{dz} > -\frac{g}{\hat{C}_p}$, l'atmosphère est stable ; si $\frac{dT}{dz} < -\frac{g}{\hat{C}_p}$ elle est instable.

On peut résumer la stabilité ou l'instabilité de l'atmosphère par le tableau suivant:

	Air sec	Air saturé
	Vitesse de décroissance de la température avec l'altitude	
Instabilité atmosphérique	Plus rapide que $-1^\circ/100\text{mètres}$	Plus rapide que $-0,65^\circ/100\text{mètres}$
Stabilité atmosphérique	Moins rapide que $-1^\circ/100\text{mètres}$	Moins rapide que $-0,65^\circ/100\text{mètres}$

Ou bien par le schéma suivant (diagramme altitude, température):

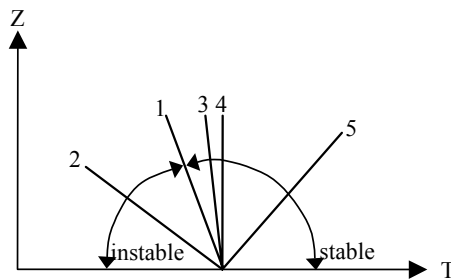


Figure 8: Profils de température dans l'atmosphère: stabilité ou instabilité [Seinfeld, 1986]

- (1) taux de décroissance adiabatique (stabilité neutre).
- (2) super-adiabatique: une "particule" d'air qu'on élève dans l'atmosphère sera plus chaude que son environnement et continuera à s'élever (atmosphère instable).
- (3) sub-adiabatique: une "particule" d'air s'élevant est plus froide que son environnement et revient donc à sa place (atmosphère stable).
- (4) isotherme: température est constante avec l'altitude (stable)
- (5) inversion de température: la température augmente avec l'altitude (stable)

Bien sûr, le profil de température de l'atmosphère change au cours de la journée et selon les saisons. La Figure 9 présente un exemple de variation de la température au niveau du sol pour une journée typique:

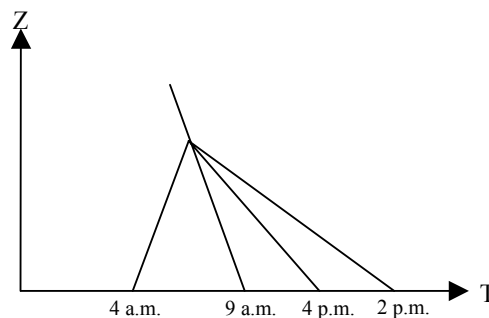


Figure 9 : profils de température près du sol pour une journée typique [Seinfeld, 1986]

- 04h00 du matin: inversion de température (atmosphère stable).
09h00: le sol se réchauffe rapidement après le lever du soleil; le profil est très légèrement sub-adiabatique (atmosphère stable).
14h00: le réchauffement augmente; profile super-adiabatique (atmosphère instable).
16h00: fin d'après-midi; le refroidissement commence; le profil revient doucement vers un profil adiabatique.

2.6. Inversions de température et convection

Les **inversions de température** dans l'atmosphère peuvent se mettre en place de deux façons: par refroidissement depuis le bas (sol), ou par réchauffement depuis des altitudes plus élevées. Par exemple, des inversions se forment souvent durant la nuit (cf. fig.5) à cause du refroidissement du sol (bilan radiatif de la Terre vers l'espace), plus rapide que celui de l'atmosphère; on l'appelle *inversion d'origine terrestre* ou *inversion radiative*. Dans les villes, la nuit, les immeubles et les rues se refroidissent lentement, conduisant souvent à un profil de température instable sur une centaine de mètres; mais au-dessus de cette couche de surface où s'effectue un bon brassage des polluants, on retrouve

généralement un profil plus stable, empêchant la dilution, dû à cette inversion radiative nocturne. Il se peut aussi qu'une inversion soit produite par un déplacement horizontal d'une masse d'air au-dessus d'une surface chaude vers une surface plus froide (sol - eau); on parle alors *d'inversion de surface*. Quant aux *inversions d'origine atmosphérique*, elles font souvent suite à l'étirement, l'effondrement puis la compression d'une masse d'air se déplaçant horizontalement : comme les plus hautes couches subissent les plus fortes variations, elles vont connaître les plus forts degrés de compression et donc les plus fortes augmentations en température; cette augmentation peut être alors suffisante pour créer une inversion. Une *inversion frontale* se produit également à l'interface de deux masses d'air présentant des différences de température, d'humidité et de pression. Si c'est l'air le plus froid qui avance le plus rapidement, on appelle la frontière un front froid, et vice versa. Dans tous les cas, l'air chaud va naturellement se placer au-dessus de l'air froid et provoquer une inversion de température (l'air chaud montant, il va condenser et former de la pluie au niveau du front). [Seinfeld, 1986]

Enfin, la **convection** joue également un rôle important dans le brassage des polluants et les échanges d'énergie et de chaleur. Il s'agit d'un phénomène qui se met en place lorsque la conduction ne suffit plus à évacuer la chaleur dans un fluide. Au lieu de se propager dans le fluide immobile, la chaleur est transportée par le fluide en mouvement en subissant une poussée d'Archimède¹. La circulation du fluide s'organise en "cellules de convection" (Figure 10).

Si le bilan énergétique de la Terre est équilibré dans l'ensemble, il ne l'est pas en considérant séparément les différentes parties du système: la Terre reçoit plus d'énergie qu'elle n'en perd dans les régions voisines de l'équateur (jusqu'à 35° de latitude environ), alors que dans les régions polaires, une grande partie de l'énergie reçue est réfléchiée par la neige et les glaces.

Le bilan global se rééquilibre par des échanges énergétiques entre ces régions. Ces échanges se font essentiellement par l'intermédiaire de la circulation de l'atmosphère organisée en cellules de convection. Ces mouvements permettent également le transport vertical des polluants, comme nous le verrons au dernier chapitre.

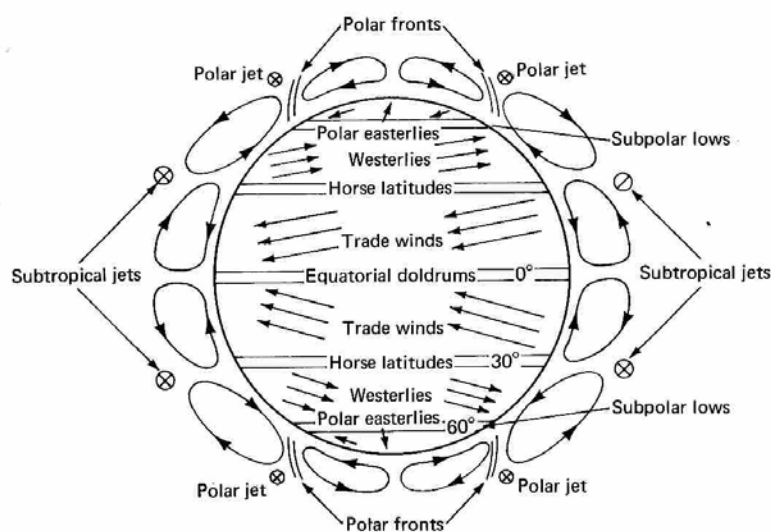


Figure 10: représentation schématique et générale de la circulation de l'atmosphère [Seinfeld, 1986]

¹ Remarque: la convection impliquant la poussée d'Archimède ne peut avoir lieu que dans un champ de pesanteur

3. Les polluants atmosphériques

Il est impossible d'établir une liste complète de tous les polluants atmosphériques. Néanmoins, il en est dont on parle plus souvent que d'autres, dû au fait qu'ils sont plus toxiques ou émis ou formés en plus grande proportion. Seule une dizaine d'entre eux sont décrits ici, en précisant leurs origines et leurs effets sur l'environnement et sur la santé humaine.

Les polluants gazeux sont classés en deux catégories: les polluants primaires, émis directement des sources polluantes, et les polluants secondaires, formés après une ou plusieurs réactions chimiques, à partir des polluants primaires.

3.1. Les polluants primaires

3.1.1. Le dioxyde de soufre (SO₂)

Le dioxyde de soufre provient essentiellement de la combustion du soufre contenu dans les combustibles fossiles (fuel - charbon) utilisés dans les centrales thermiques, les chaufferies et fours industriels, les chauffages collectifs et individuels. Les moteurs diesel et certains procédés industriels, comme la fabrication de l'acide sulfurique, émettent également du dioxyde de soufre. Les volcans n'ont qu'un rôle minime dans les émissions de SO₂, elles sont cependant souvent permanentes.

Le SO₂ est un gaz irritant pour les muqueuses et les voies respiratoires. Quand il s'associe aux particules atmosphériques, et selon les concentrations, il peut déclencher des effets bronchospastiques chez les asthmatiques, augmenter les problèmes respiratoires chez les adultes (toux, gêne respiratoire) et altérer la fonction respiratoire chez les enfants. Le SO₂ est aussi un phytotoxique perturbant la photosynthèse.

En présence d'humidité, il forme de l'acide sulfurique (H₂SO₄), contribuant ainsi au phénomène des pluies et brouillards acides qui dépérissent les forêts et dégradent les pierres calcaires et les matériaux de certaines constructions.

3.1.2. Les oxydes d'azote (NO_x)

NO et du NO₂ sont généralement rassemblés sous la terminologie de NO_x car ils sont émis majoritairement sous forme de NO, et rapidement convertis en NO₂ au cours de réactions chimiques dans l'atmosphère (cf. §3.2) [Crutzen, 1988]. Ils résultent de la combinaison entre l'oxygène et l'azote de l'air sous l'effet des hautes températures obtenues dans les processus de combustion. Ils sont émis, pour les trois quarts environ, par les moteurs de véhicules automobiles et, pour un quart, par les installations fixes (installations de combustion de toute taille et certains procédés industriels telle la fabrication de l'acide nitrique). Le NO est formé dans les moteurs si la vitesse de refroidissement est suffisamment rapide. Le NO₂ est formé à la fois directement pendant la combustion (polluant primaire) ou par oxydation des émissions de NO avec l'oxygène de l'air ou par photochimie (polluant secondaire).

NO et NO₂ sont très toxiques pour la santé. NO forme un complexe avec l'hémoglobine (2000 fois plus stable que le complexe hémoglobine / oxygène et 50 fois plus stable que le complexe hémoglobine / oxyde de carbone). 1ppm de NO peut complexer 10% de l'hémoglobine (60% de complexation provoque la mort). NO₂ est encore plus toxique que le NO: dès 200 µg/m³, il peut provoquer des trou-

bles respiratoires conduisant très rapidement à l'œdème pulmonaire. Il pénètre dans les plus fines ramifications des voies respiratoires provoquant une hyper-réactivité bronchique chez les patients asthmatiques et un accroissement de la sensibilité des bronches aux infections chez les enfants. 1ppm pendant une heure entraîne des modifications irréversibles des tissus spécifiques de la structure des poumons.

Concernant leur action sur l'environnement, ils sont les acteurs principaux, avec les COV, du cycle photochimique de création d'ozone dans la troposphère (voir § 3.2); on parle de pollution "photo-oxydante". Comme le dioxyde de soufre, ils contribuent aussi au phénomène de pluies acides (acide nitrique: HNO_3). [Seinfeld, 1986]

3.1.3. Les particules en suspension (PS) ou aérosols

Ce sont des particules plus ou moins complexes composées de substances d'origine minérale ou organique. Les sources les plus importantes sont de loin naturelles : les aérosols marins par exemple, sont formés par le bullage des gaz (CO_2 , SO_2 , HCl ,...) provenant de la décomposition de la matière organique. L'éclatement des bulles de gaz projette de micro-gouttelettes dans l'atmosphère. Après évaporation, on retrouve dans l'air les constituants de l'eau de mer; c'est le phénomène de "bumbling" qui fabrique plusieurs millions de tonnes d'aérosols par an. Nombreux sont aussi les aérosols d'origine terrestre: l'érosion éolienne très fortes dans les zones de désert arrache quantité d'aluminosilicates de la croûte terrestre; l'activité volcanique produit également de tels aérosols, accompagnés de HCl , H_2S et de HF sous forme gazeuse, qui laisseront dans l'air des ions tels que SO_4^{2-} , Cl^- , S_2^- , F^- . On peut trouver aussi des aérosols d'origine végétale (pollens, ...). Quant aux sources anthropiques, elles sont nombreuses mais beaucoup plus faibles que les sources naturelles: on compte parmi celles-ci, certaines industries (la sidérurgie, la fabrication du ciment, la fabrication des engrais,...), les installations avec processus de combustion et les véhicules automobiles (particules de suies très fines produites par la combustion du diesel; cf. chapitre 4).

La figure suivante résume la taille et le genre de particules que l'on classe dans les aérosols:

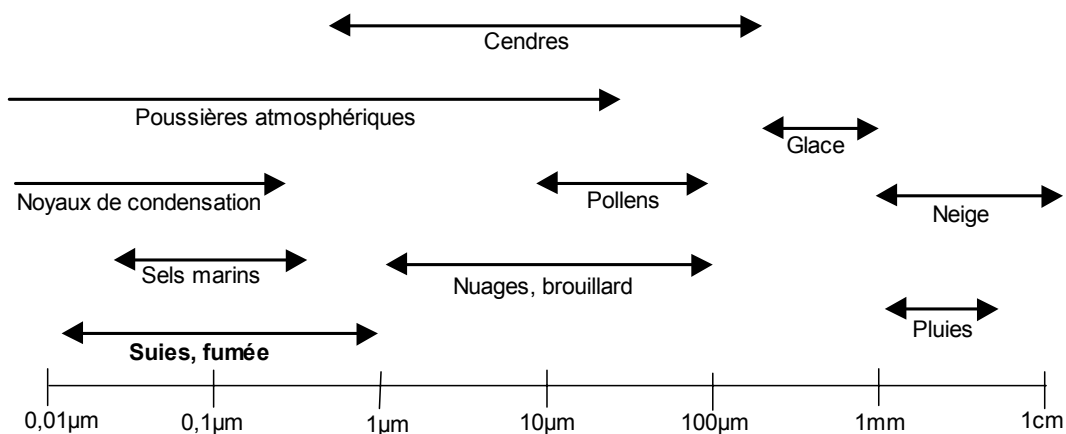


Figure 11: Classification et taille des principales particules aérosols [Clark, 1982]

Outre leurs effets sur l'environnement tels que la pollution visuelle, l'asphyxie des végétaux ou la contribution au bilan radiatif de la terre (aggravant le phénomène de l'effet de serre), les aérosols ont des influences néfastes sur l'organisme humain : ils provoquent des difficultés respiratoires chez les

personnes fragiles (notamment chez l'enfant), et certaines de ces poussières ont des propriétés mutagènes ou cancérogènes. Le nombre d'aérosols pénétrant dans nos poumons dépend de leur taille: au-delà de $5\mu\text{m}$, ils sont arrêtés par la trachée et les muqueuses; entre 2 et $5\mu\text{m}$, ils sont stoppés au niveau des bronches primaires; entre 1 et $2\mu\text{m}$, ils s'arrêtent aux bronches terminales; et en dessous d' $1\mu\text{m}$, ils se retrouvent au niveau des alvéoles pulmonaires. Une grande partie des particules les plus fines ($<0.5\mu\text{m}$) sont d'origine anthropique (combustions), et peuvent, selon leur composition, adsorber des agents chimiques toxiques (métaux lourds, HAP, ...) et les faire pénétrer les alvéoles pulmonaires. [Renoux, 1984 ; Niessner, 1986 ; Almeida, 1991 ; Jaenicke, 1993]

3.1.4. Les hydrocarbures (HAP, COV,...)

Les hydrocarbures sont des molécules renfermant uniquement des atomes d'hydrogène et de carbone moléculaires. On distingue deux grandes classes d'hydrocarbures : les aliphatiques et les aromatiques. Les premiers possèdent une chaîne carbonée linéaire saturée, tandis que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) présentent des structures moléculaires constituées essentiellement de noyaux benzéniques (C_6H_6 ; chaîne cyclique).

Les composés organiques volatils (COV) comportent également au moins un atome de carbone et un atome d'hydrogène, mais ce dernier peut être remplacé par d'autres atomes comme l'azote, le chlore, le soufre,... La famille des COV englobe donc et dépasse celle des hydrocarbures. Un composé organique dans l'atmosphère est dit volatil si la tension de vapeur dans les conditions normales de température et de pression est suffisamment élevée pour qu'il se trouve presque totalement à l'état de vapeur, et présentant des temps de séjour assez long pour pouvoir participer à des réactions photochimiques [Megie, 1993]. Mais sont également considérés comme volatils des composés qui sont simplement émis sous forme de vapeur car issus de phénomènes de combustion et donc rejetés à haute température (pots d'échappement, cheminées, d'usine, fours,...) [Energie-Plus, 1993].

Les sources naturelles de COV sont particulièrement importantes et correspondent principalement aux émissions d'isoprène et de terpène à partir de la végétation (environ 85% des émissions totales). Les hydrocarbures d'origine naturelle peuvent être générés par des feux de forêts (principale source naturelle) ou lors d'éruptions volcaniques. Environ 10% des émissions de COV est d'origine anthropique: combustion incomplète de matières organiques (raffinage dans l'industrie pétrolière,...), rejets en mer de pétrole (dégazage des bateaux, marées noires,...), certains procédés industriels (stockage et distribution de carburants et combustibles liquides, stockage et utilisation de solvants, application de peintures,...), les élevages d'animaux domestiques, ou encore les transports automobiles. En l'absence de dispositif antipollution, les moteurs diesel ou à essence sont effectivement des émetteurs de HAP adsorbés sur les particules de suie. Ils se retrouvent également dans la fumée du tabac. [Singh, 1990]

Les hydrocarbures contenus dans le pétrole, après leur dispersion dans l'environnement, sont immédiatement soumis à une série de processus naturels tels que l'évaporation, la dissolution, l'oxydation photochimique, l'adsorption sur des particules ou la biodégradation. Les effets sur la santé sont très divers selon la nature des composés: ils vont de la simple gêne olfactive à une irritation des voies respiratoires, une diminution de la capacité respiratoire, jusqu'à des risques d'effets mutagènes et cancérogènes (benzène). Ils peuvent être à l'origine de troubles neurodigestifs. [Speight,]. En terme

de réactivité chimique, les hydrocarbures aliphatiques saturés sont considérés comme inertes. Les HAP par contre sont considérés comme toxiques, et ceux de masse moléculaire élevée (4 noyaux ou plus) sont généralement très peu solubles dans l'eau et ont une forte tendance à se fixer à la surface des particules en suspension dans l'air et dans l'eau. Ils peuvent contribuer à augmenter l'action cancérogène d'autres composés chimiques, introduits dans l'organisme par voie respiratoire. Les COV en général, interviennent avec les oxydes d'azote dans le phénomène de pollution photochimique en réagissant sous l'action des rayons ultraviolets pour former l'ozone troposphérique (cf. § 3.2). Le méthane (CH_4) et le monoxyde de carbone (CO), bien que contribuant abondamment aux mécanismes de photo-oxydation à l'échelle globale, sont parfois implicitement écartés de la désignation COV, en raison de leur faible réactivité. [Pajot, 2000]

3.1.5. Le monoxyde de carbone (CO)

Le CO naturel provient de l'oxydation des hydrocarbures, des océans et des feux de forêt. Les sources anthropiques (environ 2/3 des émissions totales) résultent aussi des combustions fossiles dans les feux de forêt ou agricoles, mais également de la combustion incomplète des carburants dans les moteurs automobiles.

Le CO se fixe à la place de l'oxygène dans le sang (complexation CO/hémoglobine beaucoup plus stable que O_2 /hémoglobine), conduisant ainsi à un manque d'oxygénation du système nerveux, du cœur et des vaisseaux sanguins. A des taux importants et doses répétées, il peut être à l'origine d'intoxication chronique. En cas d'exposition très élevée et prolongée, il peut être mortel ou laisser des séquelles neuropsychiques irréversibles.

3.1.6. L'acide chlorhydrique (HCl)

Les rejets d'acide chlorhydrique à l'atmosphère résultent principalement de la combustion des déchets contenant des matières plastiques chlorées (ordures ménagères,...) dans les usines d'incinération et de la combustion de certains charbons à forte teneur en chlore.

Des intoxications par le chlore peuvent être à l'origine de troubles respiratoires, oculaires et digestifs. Dans l'environnement, il participe à l'acidité de l'atmosphère.

3.1.7. Le plomb

Le plomb est émis, pour environ 90 %, par les véhicules automobiles à essence. Les principales sources industrielles sont les usines de traitement de minerai et de métaux plombifères.

Pour l'homme, le plomb est un métal toxique à effet cumulatif (saturnisme).

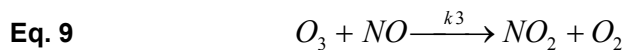
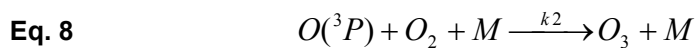
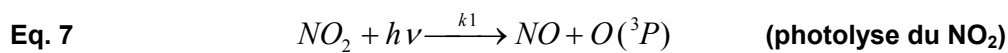
3.2. Les polluants secondaires: photochimie de l'ozone

La pollution dite "photo-oxydante" se caractérise par la présence dans l'air d'agents fortement irritants comme l'ozone ou les aldéhydes. Ces composés ne sont pas émis directement dans l'atmosphère mais résultent d'une série de transformations chimiques et photochimiques complexes influencées par les conditions atmosphériques comme l'ensoleillement (rayonnement Ultra-Violet). Les précurseurs de ces processus sont notamment le méthane, le monoxyde de carbone et les COV.

Le NO_2 , comme nous l'avons déjà dit, est également qualifié de polluant secondaire, crée à partir du NO , et ses effets toxiques sont très importants. Il est un des acteurs principaux dans le cycle de formation de l'ozone.

L'ozone est un composé agressif pour l'homme qui pénètre facilement jusqu'aux voies respiratoires les plus fines. Il provoque, dès une exposition prolongée de 150 à 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, des irritations respiratoires et oculaires ainsi qu'une altération pulmonaire et des diminutions de capacités respiratoires, surtout chez les enfants et les asthmatiques. Les effets sont majorés par l'exercice physique et sont variables selon les individus. Il est également accusé de diminuer la croissance de certains végétaux. C'est l'un des principaux composés de la pollution "photo-oxydante". Il contribue indirectement aux pluies acides, ainsi qu'à l'effet de serre.

La formation d'ozone dans la troposphère est un processus naturel, dont le cycle est induit par la photolyse du NO_2 et sous l'effet de l'irradiation solaire à des longueurs d'onde inférieures à 420nm:



$\text{O}({}^3\text{P})$ désigne l'atome d'oxygène dans son état électronique fondamental. M est un troisième corps (généralement N_2 ou O_2) qui absorbe l'excès d'énergie vibrationnelle sous forme de chaleur et stabilise la molécule d'ozone formée. Les k_i sont des constantes caractérisant la vitesse des réactions.

En l'absence d'autres composés intervenant dans ce cycle, il s'établit un état stationnaire dans lequel la concentration d'ozone est donnée par:

Eq. 10
$$[\text{O}_3] = \frac{k_1 [\text{NO}_2]}{k_3 [\text{NO}]} \sim 16 \text{ppb} \times \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]}$$

Mais ce mécanisme n'est pas suffisant pour expliquer l'accumulation d'ozone dans la troposphère et il faut y adjoindre un mécanisme reconvertissant NO en NO_2 qui ne consomme pas d'ozone: ce sont les cycles de pollution photo-oxydante des COV ou du CO , que l'on peut schématiser de la façon suivante (Figure 12):

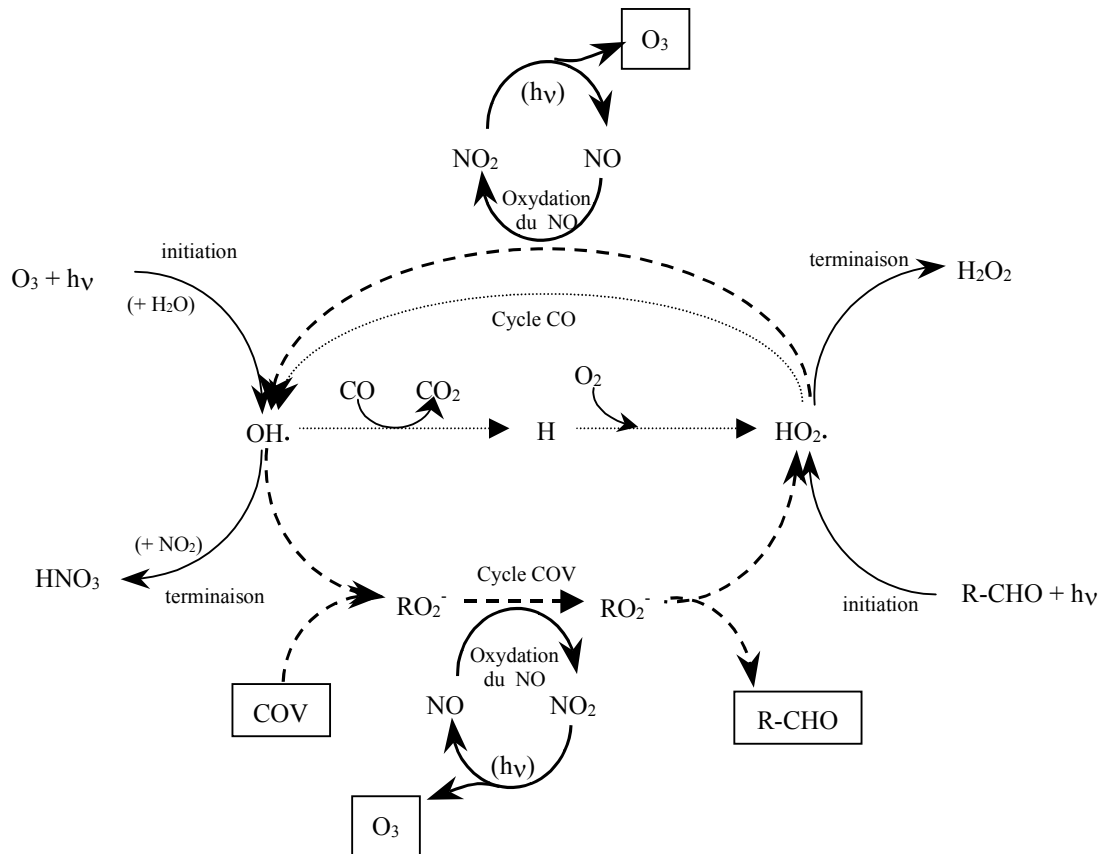


Figure 12: schéma simplifié des cycles de photo-oxydation expliquant la formation d'ozone et son accumulation dans l'atmosphère [Monod, 1998]

Ce cycle ne s'arrête que lorsque les radicaux libres (OH et HO_2) se transforment en composés relativement stables comme par exemple HNO_3 ou H_2O_2 (réactions de terminaison).

Selon la teneur en NO_x , la photo-oxydation diurne des COV va produire de l'ozone et des aldéhydes (R-CHO), ou bien influencer l'évolution des radicaux RO_2 réagissant entre eux et consommant alors de l'ozone. La concentration d'ozone dans l'atmosphère dépend donc du couplage NO_x/COV .

On peut représenter les niveaux d'iso-concentrations d'ozone (isoplèthes) dans un diagramme en fonction des concentrations en NO_x et en COV (Figure 13), pour estimer l'impact d'une mesure de restriction des émissions. Ce genre de diagramme est obtenu à partir d'un cas réel (un point du diagramme), puis en effectuant de nombreux calculs et simulations pour obtenir les autres points en faisant varier les concentrations initiales en NO_x et en COV. La Figure 13 présente un exemple de référence construit par *Dodge et al.*

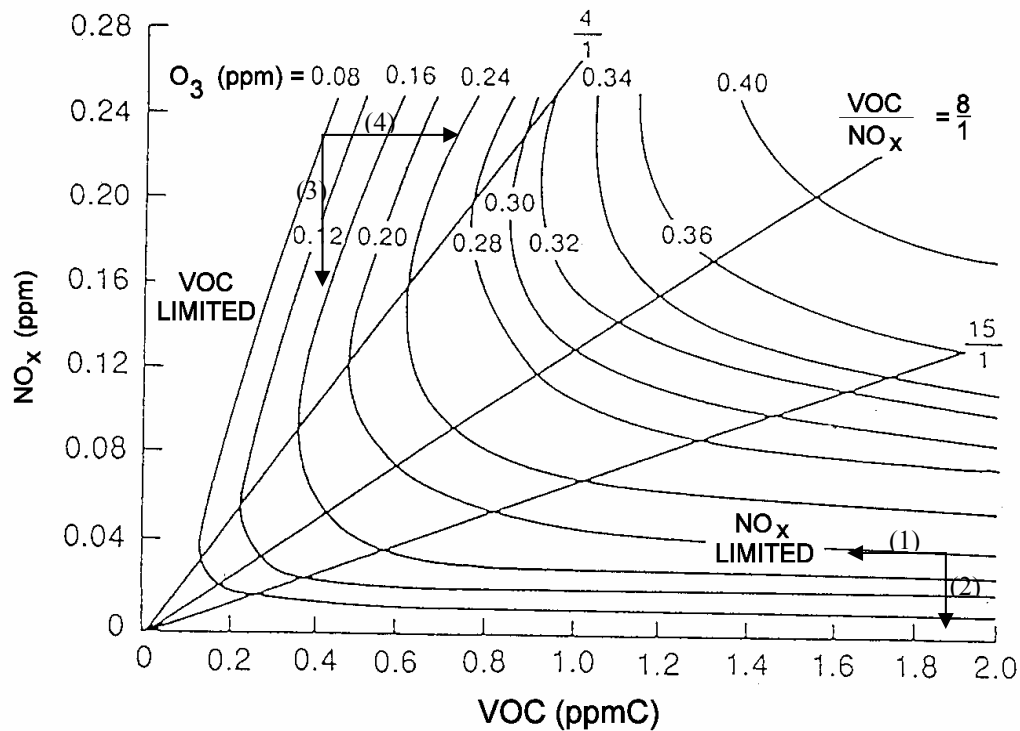


Figure 13: influence des teneurs en NOx et en COV sur les concentrations d'ozone - diagramme d'isoplèthes d'ozone [Dodge, 1977]

On distingue essentiellement 3 zones :

- Rapport COV/NOx > 15:

Les COV sont dominants, et c'est le flux de OH régénéré par réaction entre HO₂ et NO, qui gouverne la production d'ozone, et non les concentrations de COV [Pajot, 2000]. Ceci se traduit sur le diagramme par des isoplèthes pratiquement horizontales. Par conséquent, seule une réduction des émissions de NOx conduit à une réelle réduction des concentrations d'ozone (flèches 1 et 2).

- Rapport COV/NOx < 4:

La forte concentration des NOx inhibe le cycle de production d'ozone en diminuant la concentration des radicaux OH par réaction de terminaison (production de HNO₃ avec NO₂). On observe alors sur le diagramme une augmentation de l'ozone quand on diminue les concentrations de NOx (flèche 3), ce qui est l'effet contraire recherché par les politiques de réduction des émissions. Seule une diminution des COV conduit à une diminution des concentrations d'ozone (flèche 4).

- 4 < Rapport COV/NOx < 15:

la production d'ozone dépend à la fois des concentrations en COV et de la production de radicaux OH, donc de la concentration en NOx. Dans ce cas, les réductions des émissions de COV et/ou de NOx conduisent à une diminution de l'ozone dans l'atmosphère.

[Dodge, 1977 ; Seinfeld, 1986 ; NationalResearchCouncil, 1991 ; Monod, 1998 ; Pajot, 2000]

Ceci montre que les politiques de maîtrise de qualité de l'air doivent adapter les mesures de réglementation au milieu auquel elles doivent s'appliquer. Le rapport COV/NOx sera par exemple généralement plus élevé en milieu rural qu'en milieu urbain, de par la moindre circulation (moins de NOx) et la végétation plus importante (plus de COV).

3.3. Valeurs de référence

Afin que le lecteur puisse se faire une meilleure idée de la toxicité des polluants qui ont été décrits, nous donnons ici quelques valeurs de références.

3.3.1. Les unités de mesure ($\mu\text{g}/\text{m}^3$, ppm, ppb, ...)

La concentration d'un polluant gazeux se mesure par rapport à une unité de volume:

- soit en donnant son poids par unité de volume ($\mu\text{g}/\text{m}^3, \dots$) dépendant de la masse molaire du gaz.
- soit en se référant au nombre de molécules présentes par unité de volume d'air, dépendant de la pression et température de l'air ($N_0 = P/k.T$ [moléc./ m^3]) ...

à pression et température "standard" (1atm; 273K): $N_{0,\text{STP}} \cong 2,69.10^{25}$ moléc./ $\text{m}^3 = 2,69.10^{19}$ cm^{-3}

mais à température ambiante (~300K) : $N_0 \cong 2,45.10^{19}$ cm^{-3}

... et en donnant la fraction du nombre de molécules du polluant mesuré dans ce volume d'air (par

rapport donc à N_0) : $\frac{N_{\text{polluant}}}{N_0}$. Cette fraction étant généralement très petite, on l'exprime plutôt en

partie par million [ppm] $\frac{N_{\text{polluant}}}{N_0} \cdot 10^6$, ou par milliard [ppb] $\frac{N_{\text{polluant}}}{N_0} \cdot 10^9$

$$\Rightarrow \boxed{1\text{ppb} = 10^{-3}\text{ppm}}$$

Les analyseurs "classiques" et ponctuels que nous décrivons un peu plus loin (§4) prélèvent un certain volume d'air dans lequel ils analysent la fraction de volume occupée par le polluant considéré. Le résultats de la mesure s'exprime donc directement en ppb ou ppm, puisque le rapport volumique est pris à même pression et température.

Par contre, pour les analyseur optiques comme le LIDAR (ou le DOAS), le résultat est une intensité proportionnelle au nombre de photons ayant interagi avec les molécules polluantes: la mesure donne directement le nombre de molécules par unité de volume (N_{polluant}). Il est donc plus normal de l'exprimer en $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$:

$$C = \frac{N_{\text{polluant}} \cdot M_{\text{mol}}}{N_A} \quad (N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{moléc.} \cdot \text{mol}^{-1})$$

Pour l'exprimer en ppb (ou ppm), il faut faire une supposition quant à la température de l'air, ce qui entraîne des erreurs qui peuvent devenir non négligeables, d'autant plus pour les mesures en altitude. Quoiqu'il en soit, la **conversion $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ en ppb** s'obtient avec la relation suivante:

$$\text{Eq. 11} \quad \boxed{C[\text{ppb}] = \frac{N_A[\text{mol}^{-1}] \cdot 10^{-3}}{M_{\text{mol}}[\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}] \cdot N_0[\text{cm}^{-3}]} \cdot C[\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}] = \frac{V_{\text{mol}}[\text{litre} \cdot \text{mol}^{-1}]}{M_{\text{mol}}[\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]} \cdot C[\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}]}$$

(sans oublier que N_0 et V_{mol} dépendent de la pression et de la température)

3.3.2. **Seuils et valeurs limites**

La loi 96-1236 sur "l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie" et ses décrets définissent plusieurs notions que nous explicitons ici:

Le **seuil d'information et de recommandation** : si ce niveau est atteint, il y a information de la situation aux administrations locales et nationales (ADEME¹, MATE¹,...), ainsi qu'au public à travers les médias. Un certain nombre de recommandations sont diffusées au public et aux industriels : recommandations sanitaires, recommandations de baisse d'émissions aux sources fixes ou mobiles de pollution pouvant concourir à l'élévation de la pollution considérée.

Le **seuil d'alerte** : c'est "le niveau de concentration de substances polluantes dans l'atmosphère au-delà duquel une exposition de courte durée présente un risque pour la santé humaine, ou le niveau de dégradation de l'environnement à partir duquel des mesures d'urgence doivent être prises". lorsque ce niveau est atteint, il y a encore diffusion d'informations et de recommandations, avec possibilité de mise en œuvre de mesures de restriction, voire de suspension de certaines activités pouvant concourir à l'augmentation de la pollution considérée, y compris, le cas échéant, de la circulation automobile. En France, dans la plupart des grandes agglomérations, ces trois niveaux ont été réglementés par des arrêtés préfectoraux, pour les trois principaux polluants atmosphériques que sont le dioxyde d'azote, le dioxyde de soufre et l'ozone :

<u>Seuils \ Polluants</u>	NO ₂	SO ₂	O ₃
Information et recommandations	200 µg.m ⁻³	300 µg.m ⁻³	180 µg.m ⁻³
Alerte	400 µg.m ⁻³	600 µg.m ⁻³	360 µg.m ⁻³

Il s'agit de valeurs moyennes horaires. Pour l'agglomération lyonnaise (arrêté de 1996), il est nécessaire que le niveau considéré soit atteint à moins de 3 heures d'intervalle sur au minimum une station de mesure de fond (hors agglomération et zone industrielle) et une autre station de fond ou deux autres stations de mesure de proximité.

Pour les autres polluants, de tels niveaux d'information et d'alerte n'ont pas encore été mis en place, mais il existe des valeurs limites réglementées par la CEE, et des valeurs guidées pour atteindre un objectif de qualité de l'air, basées sur des mesures annuelles ou journalières :

Une **valeur limite** est "un niveau maximal de concentration de substances polluantes dans l'atmosphère, fixé sur la base des connaissances scientifiques, dans le but d'éviter, de prévenir ou de réduire les effets nocifs de ces substances pour la santé humaine ou pour l'environnement".

L'**objectif de qualité** est "un niveau de concentration de substances polluantes dans l'atmosphère, fixé sur la base des connaissances scientifiques, dans le but d'éviter, de prévenir ou de réduire les effets nocifs de ces substances pour la santé humaine ou pour l'environnement, à atteindre dans une période donnée".

Rappels : la **médiane** ou **percentile 50** désigne la valeur dépassée par 50% des données mesurées ; le **percentile 98** désigne la valeur dépassée par 2% des données mesurées.

¹ ADEME: Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie

Périodes de mesure ⁽¹⁾	SO ₂	NO ₂	O ₃	PS (aérosols)	CO	Pb
Valeurs limites CEE (en µg.m ⁻³)						
Médiane de l'année	80			80 (FN*)		
Médiane de l'hiver ⁽²⁾	130			130 (FN)		
Percentile 98 de l'année	250	200		250 (FN)		
Moyenne annuelle	20 ⁽³⁾	30 ⁽³⁾ 40 ⁽⁴⁾	18000µg.m ⁻³ .h ⁽³⁾ (AOT ⁽⁵⁾ mai-juill.)	40 ⁽⁴⁾ (PM ₁₀ **)		2 ⁽⁴⁾
Moyenne journalière	125 (<3 fois/an)			250 (FN, sur 3 j) 50 (PM ₁₀)		
Moyenne sur 8h			120			
Moyenne horaire	350 (<24 fois/an)	200 (<18 fois/an)				
Valeurs guidées par la CEE - Objectifs de Qualité (en µg.m ⁻³)						
Médiane de l'année		50				
Percentile 98 de l'année		135				
Moyenne annuelle	40 à 60	40		40 à 60 (FN) 30 (PM ₁₀)		0,5
Moyenne journalière	100 à 150 ⁽⁴⁾		65 ⁽³⁾	100 à 150 ⁽⁴⁾ (FN)		
Moyenne sur 8h			110		10000	
Moyenne horaire			200		30000	

(1) les percentiles 50 et 98 se réfèrent aux moyennes journalières

(2) du 1^{er} octobre au 31 mars

(3) protection pour la végétation et les écosystèmes

(4) protection pour la santé humaine

(5) cumul sur une période donnée des teneurs moyennes horaires en excès d'un seuil de (80 µg.m⁻³)

* FN : Fumées Noires

** PM₁₀ : particules en suspension de diamètre aérodynamique inférieur à 10 µm.

¹ MATE: Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement

4. La détection des polluants

Nous décrivons ici le principe de fonctionnement de quelques analyseurs permettant de détecter les polluants principaux décrits précédemment: des capteurs "ponctuels" (i.e. analysant un volume d'air prélevé autour de l'appareil), et les techniques optiques DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy) et FTIS (Fourier-Transform Infra Red Spectroscopy), de mesures intégrées sur la distance. Les techniques LIDAR (Light Detection And Ranging) et DIAL (Differential Absorption LIDAR) feront l'objet du prochain chapitre.

4.1. Analyseur de dioxyde de soufre par fluorescence U.V.

Le rayonnement émis par une lampe UV à 214nm (raie zinc) est focalisé dans une chambre de mesure, celle-ci étant traversée par l'échantillon gazeux prélevé en continu et préalablement filtré par une membrane Téflon. Si l'échantillon dans la chambre de mesure contient des molécules de SO₂, celles-ci, absorbant le rayonnement UV, passent temporairement à un état électronique excité. Elles reviennent à leur état fondamental en émettant un rayonnement de fluorescence, qui est mesuré par un photomultiplicateur (PM).

A partir du signal du PM, un microprocesseur interne calcule la concentration de SO₂ en ppm ou en µg/m³ corrigée en pression et température. Les éventuelles variations d'intensité de la lampe UV sont également corrigées. Du fait à la fois de la sélection précise en longueur d'onde et de l'utilisation d'un filtre hydrocarbures aromatiques par permutation thermorégulée, aucune interférence de la vapeur d'eau ou d'hydrocarbures n'affecte la mesure.

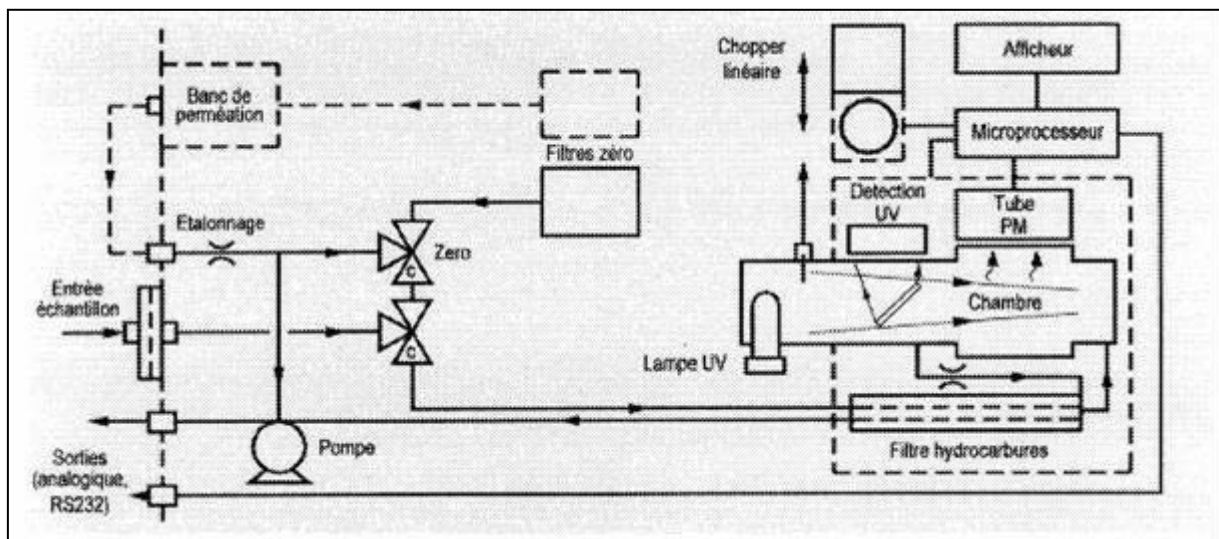


Figure 14: schéma d'un analyseur de SO₂ par fluorescence UV.

4.2. Analyseur d'oxydes d'azote par chimiluminescence

NO et NO_x sont mesurés en continu par chimiluminescence : l'oxydation des molécules de NO en NO₂ est activée par réaction avec de l'ozone produit à partir de l'air ambiant. On détecte chaque molécule de NO détruite grâce à l'émission lumineuse (hν) créée lors de la réaction :



Les NO_x sont mesurés selon le même principe, avec un passage préalable du gaz à travers un convertisseur molybdène à haut rendement, qui transforme toutes les molécules de NO_2 en NO (ceci éliminant toute interférence d'ammoniac et d'hydrocarbures).

Un système informatique, à partir du signal du PM, calcule la concentration finale en NO et NO_x ; la valeur en NO_2 est obtenue par différence entre NO_x et NO sur le même échantillon.

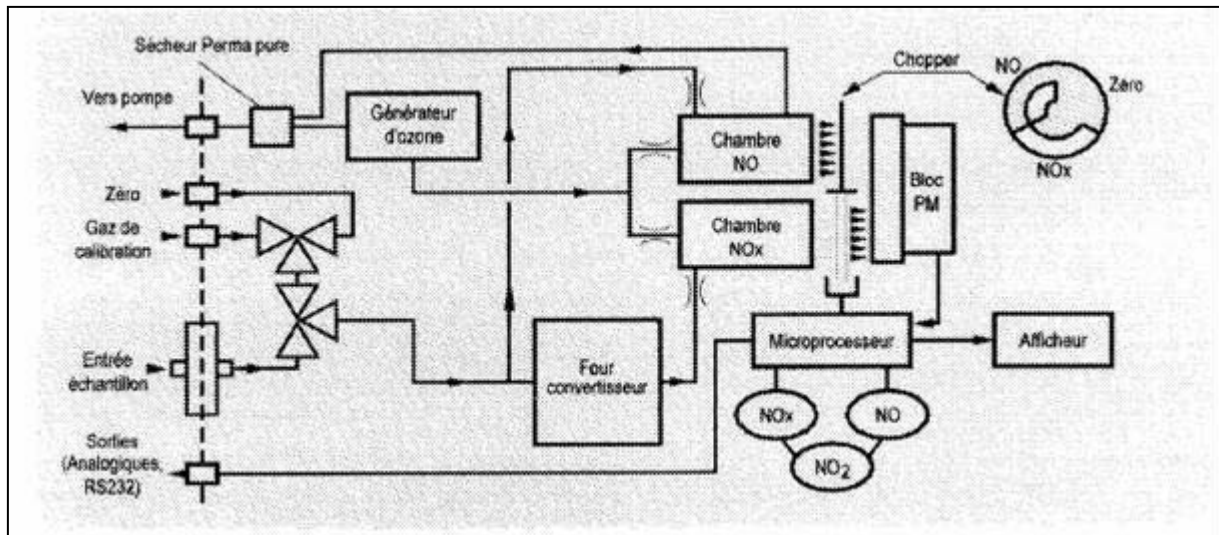


Figure 15: schéma d'un analyseur de NO_2 par chimie lumineuse.

4.3. Analyseur de poussières dans l'air ambiant

4.3.1. Jauge Bêta :

Une bobine-filtre déroulante collecte les poussières par pompage discontinu dans l'air ambiant, au travers d'une tête d'échantillonnage. A la fin de chaque période d'aspiration, une source radioactive (de très faible activité $< 90\mu\text{gCi}$) se positionne en face du collecteur de poussières, et derrière lequel se trouve un compteur Geiger-Müller.

Les rayons bêta de faible énergie sont absorbés par collision avec les électrons, dont le nombre est proportionnel à la masse volumique. L'absorption est ainsi fonction de la masse de matière traversée par les rayons, indépendamment de la nature physico-chimique de celle-ci. Une pesée automatique d'une zone du ruban-filtre est effectuée avant et après formation du dépôt de poussières. Cette mesure différentielle permet ainsi de s'affranchir de l'hétérogénéité éventuelle du filtre dans le calcul de la masse de poussière. De plus, l'appareil effectue la compensation de la variation en température de la lame d'air située entre la source et le détecteur.

La masse de poussières déposées est une fonction du premier comptage sur le second : $m = K \cdot \ln(N_1/N_2)$. La valeur de K est déterminée lors de l'étalonnage et mémorisée par l'appareil. Les calculs sont réalisés par un microprocesseur. Le prélèvement est effectué à débit volumique constant, avec une compensation de la perte de charge due au filtre et au dépôt progressif des poussières.

Les résultats de mesure fournis par un tel analyseur peuvent être de deux types :

- des concentrations sur une période courte, pour suivre un événement particulier dans la pollution (période de scrutation).

- des concentrations sur une période plus longue (cycles), conduisant à une plus grande précision de mesure.

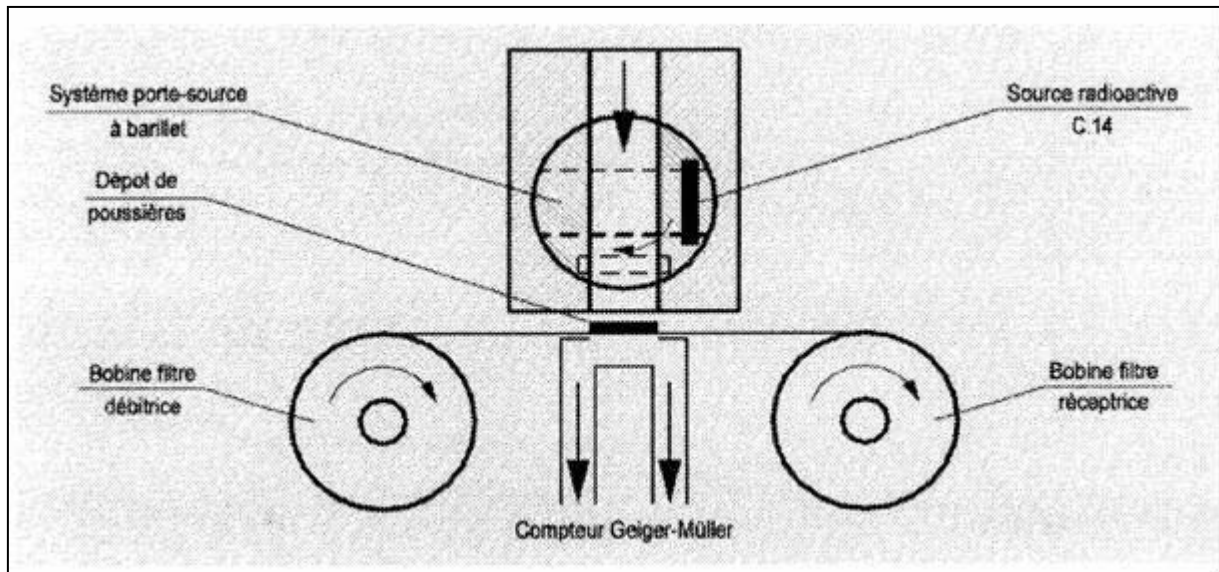


Figure 16: schéma d'un analyseur de poussières à Jauge Bêta.

4.3.2. Microbalance à diapason

Les particules sont collectées sur un substrat (cristal de quartz) en vibration, dont les variations de masse engendrent des variations de fréquence: lorsque le cristal recueille des particules, la masse de ce dernier augmente et sa fréquence de vibration diminue. La masse de particules collectées est alors obtenue à partir de la relation suivante :

$$\Delta m = K_0 \cdot \left(1/f_b^2 - 1/f_a^2 \right)$$

où f_b est la fréquence après dépôt et f_a la fréquence de référence.

Il s'agit d'une des méthodes les plus fiables, n'ayant pas de limitation particulière, si ce n'est l'influence de la charge électrostatique des aérosols mesurés qui perturbent l'étalonnage en fréquence du système et faussent donc les résultats. Malheureusement, cette méthode donne uniquement la masse totale de l'échantillon déposé sur le cristal, indépendamment de la taille des particules, ce qui limite son domaine d'utilisation : elle va privilégier de façon importante la contribution des particules grossières, au détriment de particules fines et plus nocives, telles que les monomères nanométriques des particules diesel sur les quelles nous reviendrons au chapitre 4.

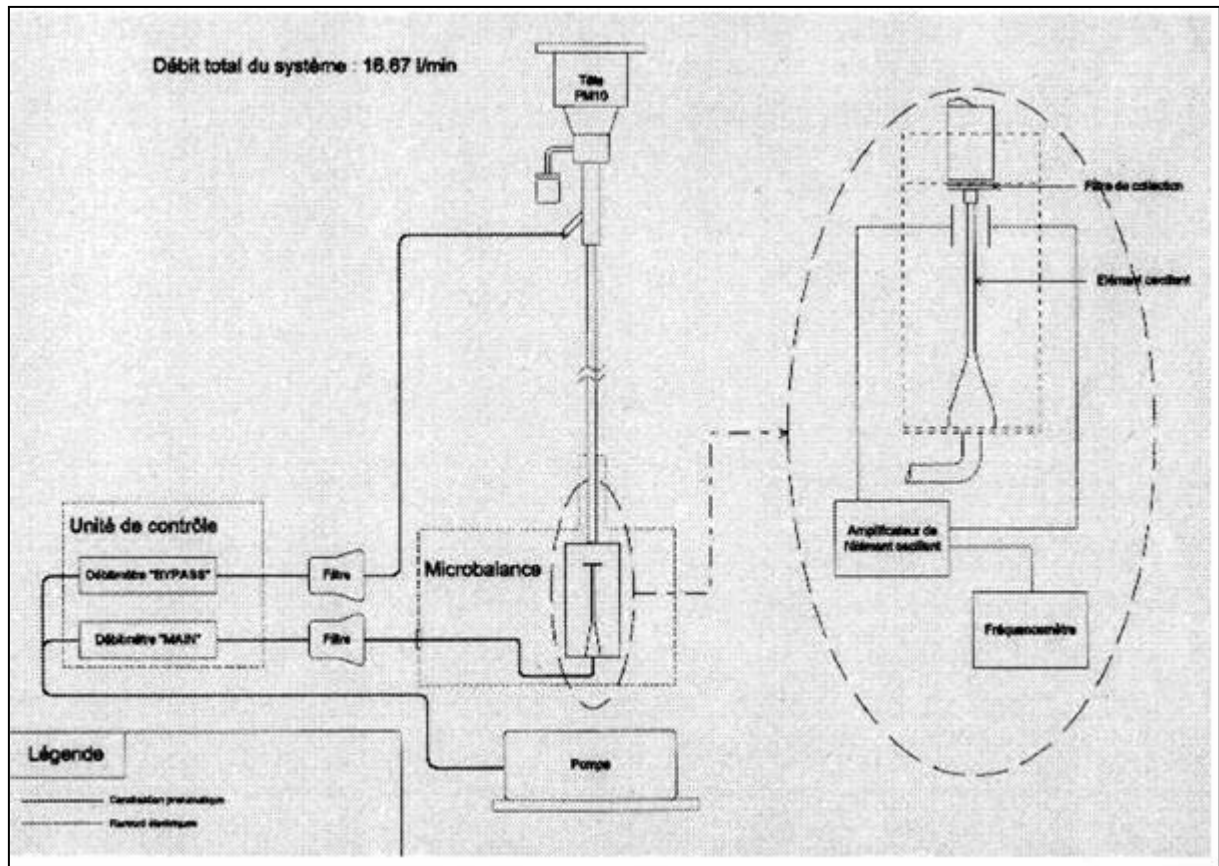


Figure 17: schéma d'un analyseur de poussières à microbalance à diapason.

4.4. Analyseur d'hydrocarbures et COV totaux: détecteur à ionisation de flamme (FID)

La mesure de la concentration des hydrocarbures présents dans l'échantillon d'air à analyser utilise un détecteur à ionisation de flamme (FID), qui est le détecteur le plus utilisé pour l'analyse des composés organiques. Le mécanisme d'ionisation des substances organiques par la flamme (mélange d'hydrogène et d'air) se fait en deux temps :

- "cracking" des composés organiques dans la zone centrale de la flamme et formation de radicaux - CH, -CH₂ et -CH₃.

- ionisation chimique au contact de l'oxygène suivant la réaction : $\text{CH}=\text{O} \rightarrow \text{CHO}^+ + \text{e}^-$.

La mesure s'effectue en détectant le courant issu de l'ionisation des atomes de carbone présents dans la flamme.

Le circuit d'échantillonnage est maintenu à température constante pour éviter les condensations (pompe à tête chauffée). Le débit est automatiquement ajusté et l'analyseur est équipé d'un système d'allumage de flamme automatique en cas d'extinction ou de coupure de courant.

Pour distinguer les "hydrocarbures totaux" des "non-méthaniques", un four de conversion sélectif permet la destruction de tous les hydrocarbures sauf le méthane. On obtient donc la mesure des hydrocarbures non-méthaniques en effectuant la différence entre la mesure de la concentration des hydrocarbures totaux (mesures directe) et la mesure de la concentration du méthane (mesure après conversion).

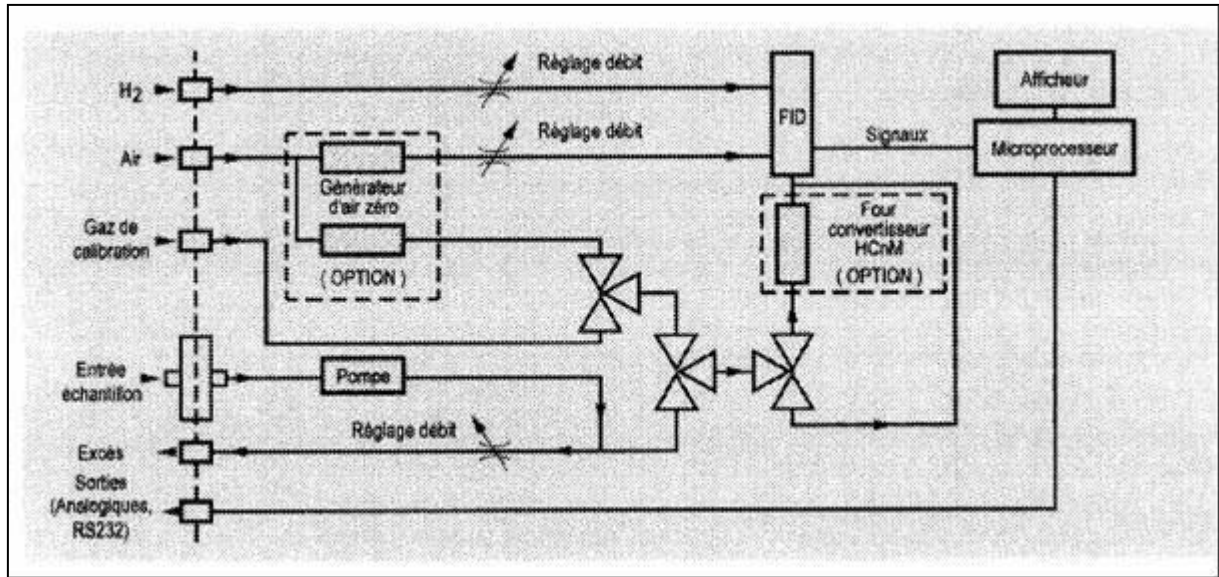


Figure 18: schéma d'un analyseur d'hydrocarbures par ionisation de flamme (FID).

4.5. Analyseur de BTEX par chromatographie / FID

(le terme "BTEX" désigne les COV: Benzène, Toluène, Ethylbenzène, m-, p- et o-Xylène)

Ce type d'analyseur utilise d'une part la chromatographie en phase gazeuse pour la séparation des différents composés mesurés, et d'autre part, un détecteur à ionisation de flamme (FID). L'échantillon d'air est aspiré au travers d'un système de prélèvement multitubes, ce qui permet un échantillonnage quasi-continu : un tube reçoit et concentre l'échantillon pendant qu'un autre est désorbé vers le pré-concentrateur. L'échantillon est ensuite injecté dans une colonne capillaire pour la séparation chromatographique. Un contrôle précis de la température de la colonne permet la séparation et l'identification des 5 composés mesurés en moins de 3 minutes. La mesure quantitative est effectuée par le détecteur (FID) à très haute sensibilité.

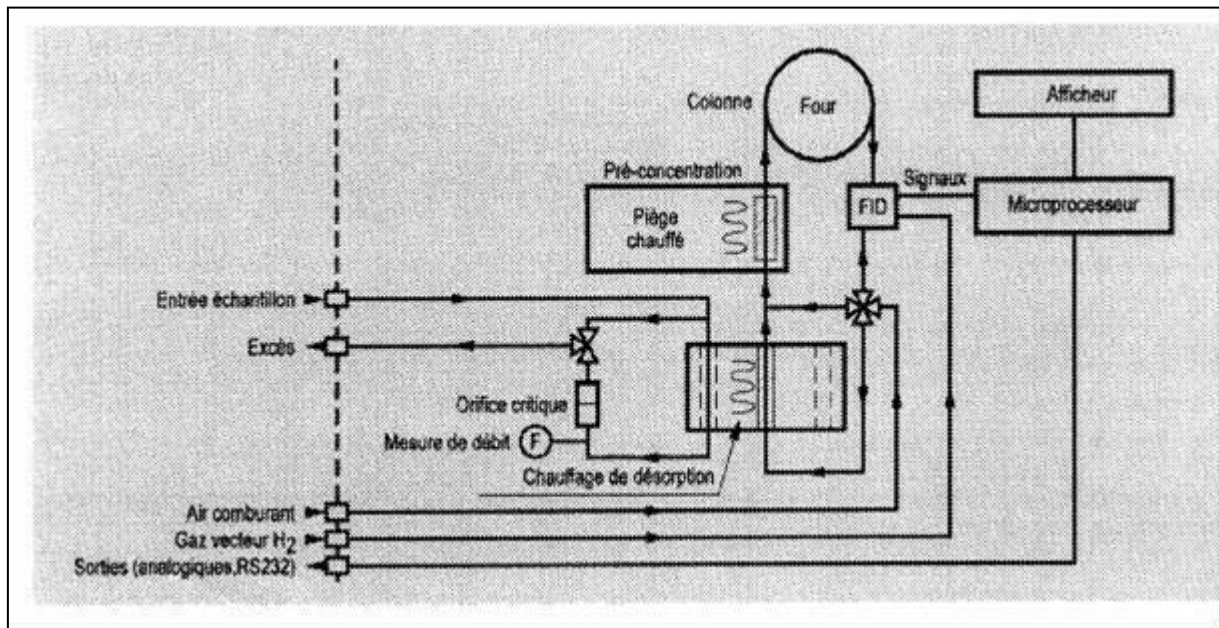


Figure 19: schéma d'un analyseur de BTEX par chromatographie/FID.

4.6. Analyseur de monoxyde de carbone par corrélation IR

L'échantillon gazeux est prélevé par une pompe interne, placée en tête du circuit fluide. Il passe par un filtre à poussières en Téflon, puis il est introduit dans une chambre de mesure optique, traversée par un faisceau Infra Rouge sur un long parcours optique (5,60m) grâce à un jeu de multi-réflexions. Le faisceau IR passe d'abord, alternativement, à travers une cellule remplie de CO et une cellule neutre (roue de corrélation), puis il traverse la chambre de mesure, et enfin un filtre interférentiel placé avant le détecteur.

Lorsque le faisceau IR traverse la cellule de CO, toutes les raies spécifiques du CO sont absorbées. Ce rayonnement, qui ne peut être affecté d'absorption supplémentaire par le CO contenu dans l'échantillon, sert donc de référence. Lorsque le faisceau traverse la cellule neutre, il reste donc inchangé et le CO contenu dans la chambre de mesure n'absorbe que partiellement ses raies spécifiques, dépendant de sa concentration. S'il y a présence de gaz interférents dans l'échantillon, les absorptions additionnelles dues à ces gaz sont identiques dans les deux cas, et s'annulent donc.

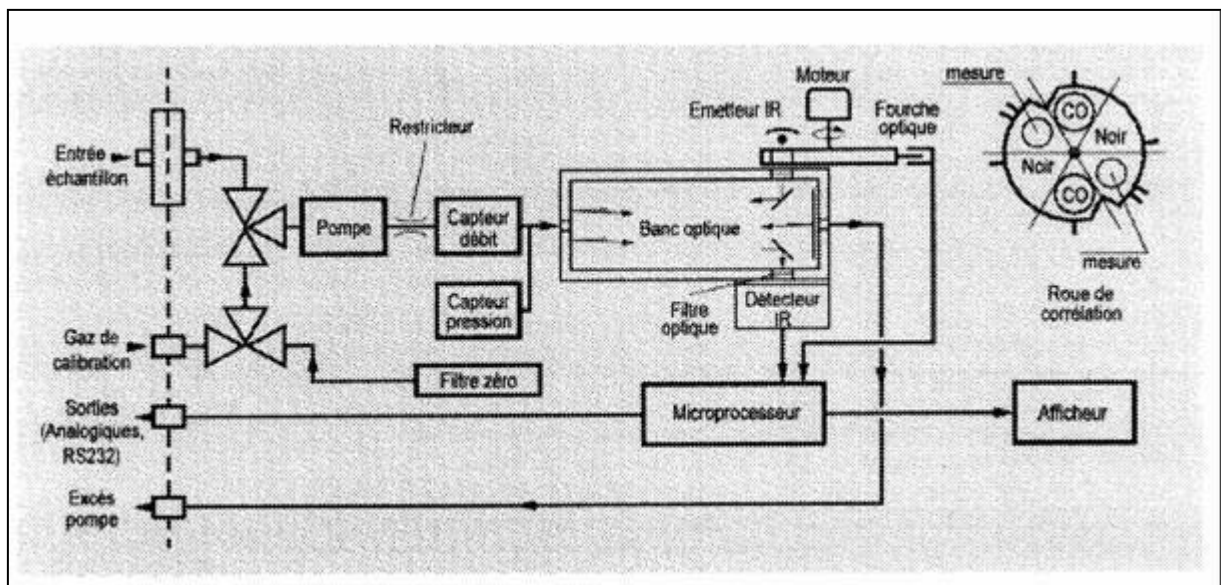


Figure 20: schéma d'un analyseur de CO par corrélation IR.

4.7. Analyseur d'ozone par photométrie U.V.

Le principe de fonctionnement de cet analyseur ressemble à celui du détecteur de CO par corrélation IR. L'échantillon d'air est prélevé en continu par une pompe placée en fin de circuit. Il passe ensuite par un filtre à poussières en Téflon, puis est dirigé vers une chambre de mesure optique, traversée par un rayonnement cette fois-ci Ultra Violet (centré sur 253,7nm).

La mesure s'effectue encore par absorption du rayonnement fonction de la concentration d'ozone dans l'échantillon ; la mesure de référence étant cette fois-ci prise sur l'échantillon exempt d'ozone, grâce à un filtre gazeux sélectif de l'ozone placé avant la chambre de mesure et commuté toutes les 5 secondes. Cette mesure différentielle évite encore une fois toute interférence avec d'autres gaz. Le contrôle des débits, les compensations en pression et température et en énergie UV sont gérés automatiquement par un microprocesseur.

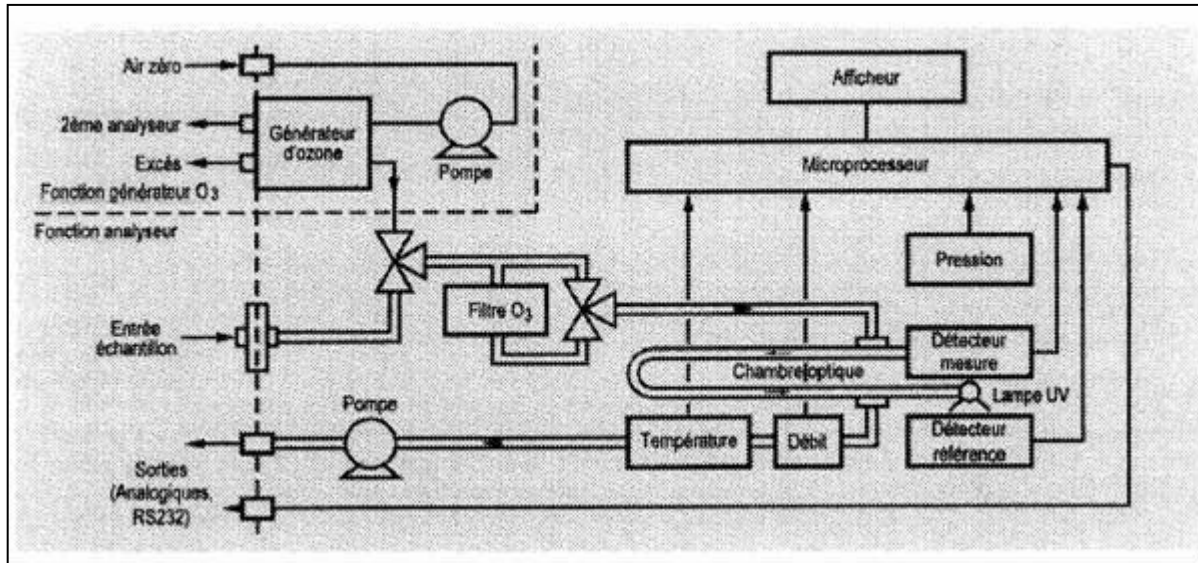


Figure 21: schéma d'un analyseur d'ozone par photométrie UV.

4.8. Analyseurs DOAS et FTIS

Les techniques DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy) et FTIS (Fourier-Transform Infra Red Spectroscopy) permettent la détection des polluants à distance, mais il s'agit de mesures intégrées sur quelques centaines de mètres, entre un émetteur et un récepteur.

Pour ces méthodes optiques basées sur la loi de Beer-Lambert et la différence d'absorption des polluants entre plusieurs longueurs d'onde (λ), le paramètre déterminant est l'absorbance: produit de la section efficace d'absorption (σ), de la concentration (N) et de la longueur du trajet optique (L): $I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp(-N \cdot \sigma(\lambda) \cdot L)$. Comme la section efficace est connue et fixée pour une longueur d'onde donnée, l'intensité du signal analysé est uniquement fonction du produit concentration \times longueur: on obtiendra donc le même signal avec une forte concentration sur un petit trajet, qu'avec une concentration plus faible sur un long parcours. C'est la raison pour laquelle les caractéristiques de ces systèmes (limites de détection,...) sont exprimées en ppb.km (ou $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{km}$, ppm.m,...).

Principe de l'analyse: une lumière multi longueurs d'onde large bande (visible et UV pour le DOAS; proche - moyen IR pour le FTIS) est émise par un transmetteur-lampe et est captée par un récepteur. Entre les deux, on peut trouver un ou plusieurs réflecteurs pour rallonger le trajet optique. Les molécules de gaz présentes dans l'air que traverse ce rayon absorbent des longueurs d'onde particulières (spectre d'absorption) selon la loi de Beer-Lambert:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp[-\sum_i N_i \cdot \sigma_i(\lambda) \cdot L]$$

où $I_0(\lambda)$ désigne l'intensité incidente à longueur d'onde λ avant absorption, N_i la concentration du gaz i , $\sigma_i(\lambda)$ sa section efficace d'absorption à la longueur d'onde λ , et L la longueur totale du trajet optique.

La lumière récoltée, transmise par fibres optiques, est analysée par un spectromètre UV-visible et des photodiodes (DOAS) ou un spectromètre à transformée de Fourier (FTIS). Puis, grâce à une bibliothèque de spectres d'absorption préenregistrée, l'analyseur peut identifier le type et la concentration de chacune des substances gazeuses présentes dans le trajet du rayon lumineux.

Un DOAS peut mesurer au plus une dizaine de gaz ou polluants différents en même temps (SO_2 , NO_x , O_3 , BTEX, NH_3 , Hg, CO_2 , HNO_2 , HCl), mais avec une assez grande sensibilité (de l'ordre du ppb.km).[Mellqvist, 1996 ; Menard, 1998]

Un FTIS possède une moins bonne sensibilité (plutôt de l'ordre du ppm.km), mais il permet de mesurer plus d'espèces gazeuses (en théorie, plus de 100, dont des COV, les NO_x , CO, CO_2 , CH_4 , NH_3 , SO_2 , HCl, H_2O ,...).[Haus, 1994 ; Douard, 1995]

L'intérêt principal de ces techniques optiques est de pouvoir mesurer plusieurs polluants en même temps. Par contre, il s'agit d'une mesure intégrée sur tout le trajet optique, de l'ordre de la centaine de mètres (typiquement 300m). On ne peut donc pas distinguer les gradients de concentration sur la distance.



Figure 22 : exemples de DOAS (à gauche type SANOA et à droite type OPSIS)

5. Conclusion

Ce premier chapitre avait pour objectif d'introduire quelques notions nécessaires à la compréhension de la pollution atmosphérique. Loin d'être exhaustif, il constitue une base de connaissances sur la météorologie et les polluants atmosphériques dont nous nous servirons dans les chapitres suivants. En particulier dans le dernier chapitre, où seront présentées des campagnes de mesure impliquant des réseaux de capteurs "ponctuels", des mesures LIDAR¹ et une modélisation de l'atmosphère.

Concernant la détection de la pollution atmosphérique, nous avons fait un état des lieux des principaux analyseurs utilisés dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air. Ces capteurs fonctionnent sur des principes physico-chimiques ou selon des méthodes optiques, mais ne permettent de sonder que la partie de l'atmosphère se trouvant autour de l'appareil, ce pourquoi ils sont qualifiés de "ponctuels". Les mesures obtenues avec les méthodes DOAS² et FTIS³ sont effectuées sur de plus longues distances, mais il s'agit de valeurs intégrées.

Le chapitre suivant est consacré à la présentation du système LIDAR¹ et de la technique DIAL⁴, permettant de mesurer à distance les polluants dans l'atmosphère, et de manière résolue. L'intérêt de cette méthode sera discuté vis-à-vis des analyseurs que nous venons de présenter.

¹ Light Detection And Ranging

² Differential Optical Absorption Spectroscopy

³ Fourier-Transform Infra Red Spectroscopy

⁴ Differential Absorption LIDAR

6. Références

- Almeida G. A., P. Koepke and E. P. Shettle, *Atmospheric aerosols: global climatology and radiative characteristics*, (Deepak Publishing, Hampton, Virginia, **1991**).
- Berner E. and R. A. Berner, *The global water cycle. Geochemistry and environment*, (Prentice Hall, **1987**).
- Clark W. C., *Carbone dioxide review*, (Clarendon press, Oxford, **1982**).
- Crutzen P.J., "Tropospheric ozone: an overview" in *Tropospheric Ozone* (I.S. Isaken Ed., 3-35, **1988**)
- Dodge M.C., *Combined use for modeling technics and smog chamber data to derive ozone precursor relationship*, (Proceeding : International Conference in Photochemical Oxydant Pollution and its Control, USA EPA, n° 600/3-77-001a, 881-889, **1977**)
- Douard M. et al., "Fourier-Transform LIDAR", *Optics Letters*, 20, (20), pp.2140-2142 (**1995**).
- Energie-Plus, "Faire la chasse aux COV", *Energie Plus*, 123, pp.19-28 (**1993**).
- Haus et al. R., "Mobile Fourier -Transform Infrared Spectroscopy monitoring of air pollution", *Appl. Opt.*, 33, (24), pp.5682-5689 (**1994**).
- Jaenicke R., *Aerosol cloud climate interactions*, (Edited by Academic press, London, **1993**).
- Megie G., J. Bonte and P. Carlier, "Ozone et propriétés oxydantes de la trposphère", rapport Académie des Sciences - 30, TECDOC, Paris (**1993**)
- Miller A., *Meteorology*, (Charles E. Merrill Books, Columbus, Ohio, **1966**).
- Monod A., J.F. Doussin, A. Chebbi and P. Carlier, "Transformations chimiques des COV dans la troposphère: impact sur la qualité de l'air." in *Les composées organiques volatils (COV) dans l'environnement* (Ed. Lavoisier, Technique & Documentation, 119-162, **1998**)
- NationalResearchCouncil, *Rethinking the ozone problem in urban regional air pollution*, (National Academic Press, Washington D.C., **1991**).
- Niessner R., *Aerosols formation and reactivity*, (Edited by P. press, **1986**).
- Pajot K., Evaluation d'un modèle de pollution photochimique sur la région lyonnaise et mise en oeuvre de scénarii de variation des émissions, thèse de Chimie-Physique, Université Paris 7 - UFR de Chimie (**2000**)
- Renoux A., "Les aérosols dans l'environnement atmosphérique", *La météorologie*, 3, pp.19-28 (**1984**).
- Rogers R., *A short course in cloud physics*, (Pergamon Press, Oxford, **1979**).
- Seinfeld J. H., *Atmospheric chemistry and physics of air pollution*, (Wiley and Sons, New York, **1986**).
- Singh H.B. and P. Zimmermann, "Atmospheric distribution and sources of non methane hydrocarbons", *Adv. Environ. Sci. Technol*, pp.28-40 (**1990**).
- Speight J.G., *The chemistry and technology of petroleum*,
- Stull R.B., *An introduction to Boundary Layer Meteorology*, (Academic Publisher, **1988**).

Chapitre 2 : Techniques LIDAR/DIAL et présentation du LIDAR ELIGHT 510M

- Plan du chapitre 2 -

1. LA TECHNIQUE LIDAR.....	47
1.1. LE PRINCIPE LIDAR.....	47
1.2. LA TECHNIQUE DIAL (LIDAR A ABSORPTION DIFFERENTIELLE)	50
1.3. EXEMPLES ET INTERETS DES MESURES LIDAR/DIAL.....	54
2. PRESENTATION DU LIDAR/DIAL MOBILE ELIGHT 510M	56
2.1. DESCRIPTION GENERALE.....	56
2.2. DESCRIPTION TECHNIQUE.....	60
2.3. CHOIX DES LONGUEURS D'ONDE DIAL POUR CHAQUE POLLUANT - INTERFERENCES	65
2.3.1. <i>Le dioxyde de soufre (SO₂)</i>	66
2.3.2. <i>Le dioxyde d'azote (NO₂)</i>	68
2.3.3. <i>L'ozone (O₃)</i>	69
2.3.4. <i>Le toluène (C₇H₈) et le benzène (C₆H₆)</i>	70
2.3.5. <i>Tableau des interférences entre les différents polluants mesurés</i>	72
2.4. CELLULES DE CALIBRAGE POUR L'EVALUATION DU LIDAR.....	73
3. CONCLUSION.....	77
4. REFERENCES	78

1. La technique LIDAR

Le LIDAR (Light Detection And Ranging) fait partie de la famille des appareils de télédétection, permettant d'effectuer des mesures à distance résolues spatialement, tout comme le RADAR (Radiowave Detection And Ranging) et le SODAR (Sound Detection And Ranging).

L'idée de réaliser un RADAR basé sur de la "lumière" (LIDAR) est apparue peu après les premiers lasers. Cette technique permet de mesurer sur de grandes distances (plusieurs km) et de façon résolue, les profils de vents, de températures ou d'humidité [Boers, 1986 ; Hooper, 1986 ; Dobrinski, 2000], les concentrations des polluants gazeux (technique Lidar à absorption différentielle: DIAL) [Megie, 1985 ; Kölsch, 1989 ; Wolf, 1990 ; Kölsch, 1992 ; Weidauer, 1996 ; Ancellet, 1998 ; Frejafon, 1998 ; Wolf, 1998 ; Thomasson, 1999 ; Ménard, 2000 ; Thomasson, 2000 ; Wolf, 2000], la taille des gouttelettes d'eau dans les nuages (condensation, glace,...) [Flamant, 1996 ; Del-Guasta, 1998 ; Müller, 1998 ; Mondelain, 2000], ou bien, comme nous le reverrons au dernier chapitre, les concentrations en aérosols [Ansmann, 1998 ; Frejafon, 1998 ; Kasparian, 1998 ; Frejafon, 1999 ; Mondelain, 2000], ou encore les hauteurs de couche limite [Flamant, 1997 ; Fochesatto, 1999 ; Menut, 1999].

1.1. Le principe LIDAR

Lorsqu'un laser est envoyé dans l'atmosphère, il est diffusé dans toutes les directions par les molécules et particules présentes dans l'air. Cette diffusion est essentiellement de deux types: Rayleigh sur les molécules telles que N_2 et O_2 , et Mie sur les aérosols (poussières, gouttelettes d'eau,...), types de diffusion sur lesquels nous reviendrons plus en détail au chapitre 4. Cette diffusion naturelle s'effectuant dans toutes les directions, une partie de la lumière est en particulier réémise vers l'arrière. On utilise donc l'atmosphère comme miroir naturel en mesurant l'intensité du signal rétrodiffusé (cf. Figure 1). Pour ce faire un télescope augmentant l'angle solide de réception est placé coaxialement au laser émetteur, et collecte le signal rétrodiffusé. Il focalise ensuite la lumière sur un photomultiplicateur, au travers d'un filtre spectral adapté à la longueur d'onde du laser. En utilisant un laser pulsé, le signal peut être détecté en fonction du temps, c'est à dire en fonction de la distance R ($R=c.t/2$, où $c=3.10^8$ m/s est la vitesse de la lumière; le facteur 2 prenant en compte l'aller-retour de la lumière).

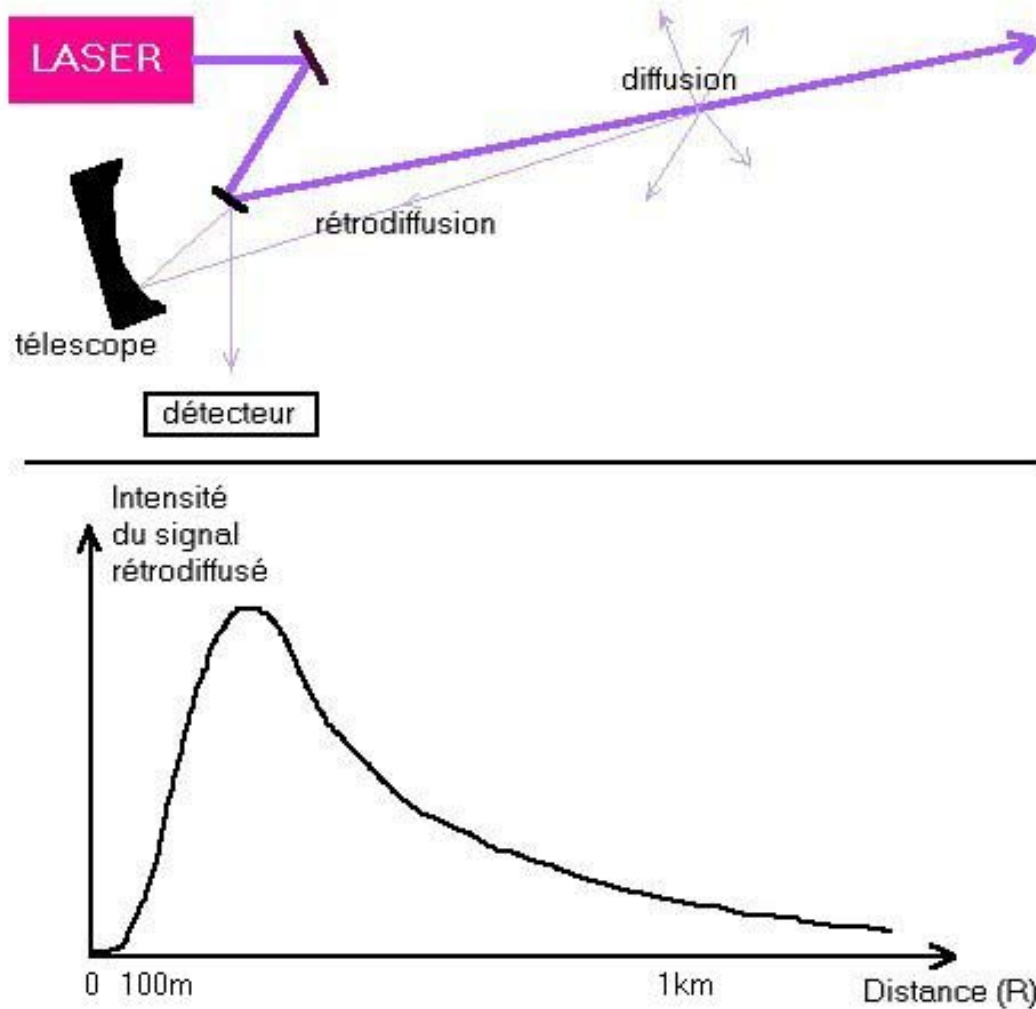


Figure 1: principe du LIDAR - rétrodiffusion et signal LIDAR

Plus précisément, l'intensité lumineuse $I(R,\lambda)$ rétrodiffusée par une couche d'épaisseur ΔR à une distance R est donné par l'équation LIDAR [Mesures, 1984 ; Ménard, 1998] (cas de la simple diffusion, où chaque photon n'est diffusé que par une seule particule; la diffusion multiple étant plus complexe [Bissonnette, 1996]):

$$\text{Eq. 1} \quad I(R, \lambda) = I_0(\lambda) \cdot \frac{A_0}{R^2} \cdot \zeta(R, \lambda) \cdot \Delta R \cdot \beta(R, \lambda) \cdot \exp\left\{-2 \int_0^R \alpha(R', \lambda) dR'\right\}$$

où $I_0(\lambda)$ est l'intensité émise par l'impulsion laser, à la longueur d'onde λ

A_0 la surface de détection (généralement l'aire du miroir primaire du télescope)

$\beta(R, \lambda)$ le coefficient volumique de rétrodiffusion

$\zeta(R, \lambda)$ l'efficacité de détection

$\alpha(\lambda, R)$ le coefficient d'extinction atmosphérique total (volumique).

Considérons à présent chacun de ces termes séparément, et leur effet respectif sur le signal reçu:

- Remarquons tout d'abord que l'intensité du signal rétrodiffusé décroît globalement avec le carré de la distance en raison de l'angle solide A_0/R^2 formé par l'aire du détecteur.

- La dépendance du signal vis à vis de la concentration des aérosols est incluse dans le coefficient volumique de rétrodiffusion :

$$\text{Eq. 2} \quad \beta(R, \lambda) = \beta_{\text{Ray}} + \beta_{\text{Mie}} = \frac{\pi^2 (n_R^2 - 1)}{N_R \cdot \lambda^4} + \int_0^\infty \frac{d\sigma_{\text{Mie}}}{d\Omega}(\theta = \pi) \cdot N_{\text{Mie}}(r) \cdot dr$$

(où les indices Ray et Mie réfèrent aux diffusions Rayleigh et Mie; n_R est l'indice de réfraction de l'air; N_R le nombre de molécules dans l'air par cm^3 ; $N_{\text{Mie}}(r)$ le nombre de particules aérosols par cm^3 , de rayon r); et $d\sigma/d\Omega$ désigne la section efficace de diffusion (10^{-19}cm^2)

- L'épaisseur de la couche diffusante ΔR correspond à la résolution du système, essentiellement limitée par la durée τ de l'impulsion laser ($\Delta R = c \cdot \tau / 2$, comprise en général entre 1 et 10 mètres) et la fréquence d'échantillonnage du système d'acquisition (10 MHz \rightarrow 15 mètres, 100 MHz \rightarrow 1,5 mètres).

L'efficacité de détection $\zeta(R, \lambda)$ prend en compte tous les facteurs géométriques et optiques du système de réception. On peut généralement séparer $\zeta(R, \lambda)$ en deux facteurs, l'un dépendant de la géométrie $\zeta(R)$ et l'autre des caractéristiques spectrales $\zeta(\lambda)$ induites par le monochromateur ou les filtres interférentiels utilisés dans le montage.

On a alors $\zeta(R, \lambda) = \zeta(R) \cdot \zeta(\lambda)$

$\zeta(R)$ représente essentiellement la fraction de recouvrement entre le champ de vision de l'optique de réception, et le champ illuminé par le laser; fraction croissante avec la distance, partant de zéro (le télescope ne "voit" pas le laser) jusqu'à atteindre maximum 100% (le champ de vision du télescope recouvre entièrement le laser), au bout d'une distance R_0 communément appelée le **premier point opératoire** (typiquement $R_0=100\text{m}-1\text{km}$). Cette zone où le LIDAR est dit "aveugle" est également appelée **la compression géométrique**.

Il est difficile de traiter le signal dans la compression géométrique car la fonction de recouvrement est compliquée à calculer et à inverser [Harms, 1978 ; Kavaya, 1985 ; Zhao, 1992 ; Lehmann, 1997 ; Ancelet, 1998]. Souvent, on convient donc de ne pas avoir de mesures avant la fin de cette compression géométrique.

Le facteur $\exp\{-2 \int \alpha(\lambda, R) dR\}$ représente l'atténuation que subit le laser jusqu'à la distance R , par la loi de Beer-Lambert. Cette atténuation ou extinction est causée par deux phénomènes différents : la diffusion (ce qui est diffusé n'est en effet pas transmis) et l'absorption par les différentes molécules présentes dans l'atmosphère.

On a: $\alpha = \alpha_{\text{Ray}} + \alpha_{\text{Mie}} + \alpha_A$

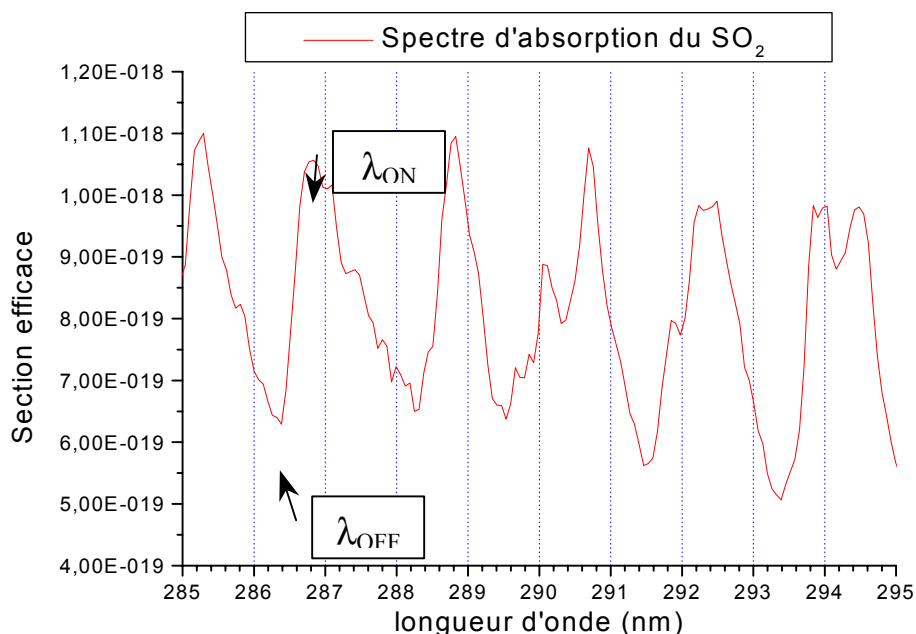
où α_{Ray} est l'atténuation due à la diffusion Rayleigh, α_{Mie} à la diffusion Mie et α_A à l'absorption moléculaire:

$\alpha_A = \sum_i N_i \cdot \sigma_i(\lambda)$ où N_i est la concentration (nb/cm^3) des molécules de l'espèce i dans l'atmosphère et $\sigma_i(\lambda)$ sa section efficace d'absorption à la longueur d'onde λ du laser.

C'est donc ce dernier terme qui permettra de mesurer les concentrations de polluants d'une manière sélective et résolue par absorption différentielle (DIAL, Differential Absorption Lidar).

1.2. La technique DIAL (LIDAR à Absorption Différentielle)

Pour mesurer spécifiquement la concentration d'un polluant, la spectroscopie optique d'absorption est un outil très efficace. On peut en effet utiliser les différences de section efficace d'absorption du polluant à deux longueurs d'onde différentes pour en déduire sa concentration [Wolf, 1990 ; Ménard, 1998 ; Wolf, 2000]. Supposons que deux impulsions laser soient envoyées simultanément dans l'atmosphère, l'une dont la longueur d'onde est fortement absorbée par le polluant considéré (e.g. 286,9nm pour le SO₂) que l'on désignera par λ_{ON} , et l'autre beaucoup plus faiblement (e.g. 286,3nm) désignée par λ_{OFF} .



Si λ_{ON} et λ_{OFF} sont suffisamment proches (ce qui est le cas pour les 2 longueurs d'onde prises dans l'exemple du SO₂, grâce aux résonances marquées de la bande d'absorption), les propriétés de diffusion aux deux longueurs d'onde peuvent être considérées comme identiques: $\beta(R, \lambda_{ON}) \approx \beta(R, \lambda_{OFF})$. Par contre, s'il y a du SO₂ sur le trajet optique, l'absorption ne sera pas la même aux deux longueurs d'onde.

Ainsi, comme représenté sur la figure ci-après (Figure 3), un panache émis par une cheminée ne contenant pas de SO₂ provoquera la même augmentation du signal $I(R, \lambda)$ pour les deux impulsions (car la concentration d'aérosols augmente). Par contre, une cheminée qui émet du SO₂ provoquera une absorption forte du signal rétrodiffusé pour la longueur d'onde λ_{ON} , alors que λ_{OFF} sera beaucoup moins absorbée. De cette différence, on obtient par la loi de Beer, la concentration de SO₂ d'une manière spécifique et résolue, en fonction de la distance (voir équations ci-après).

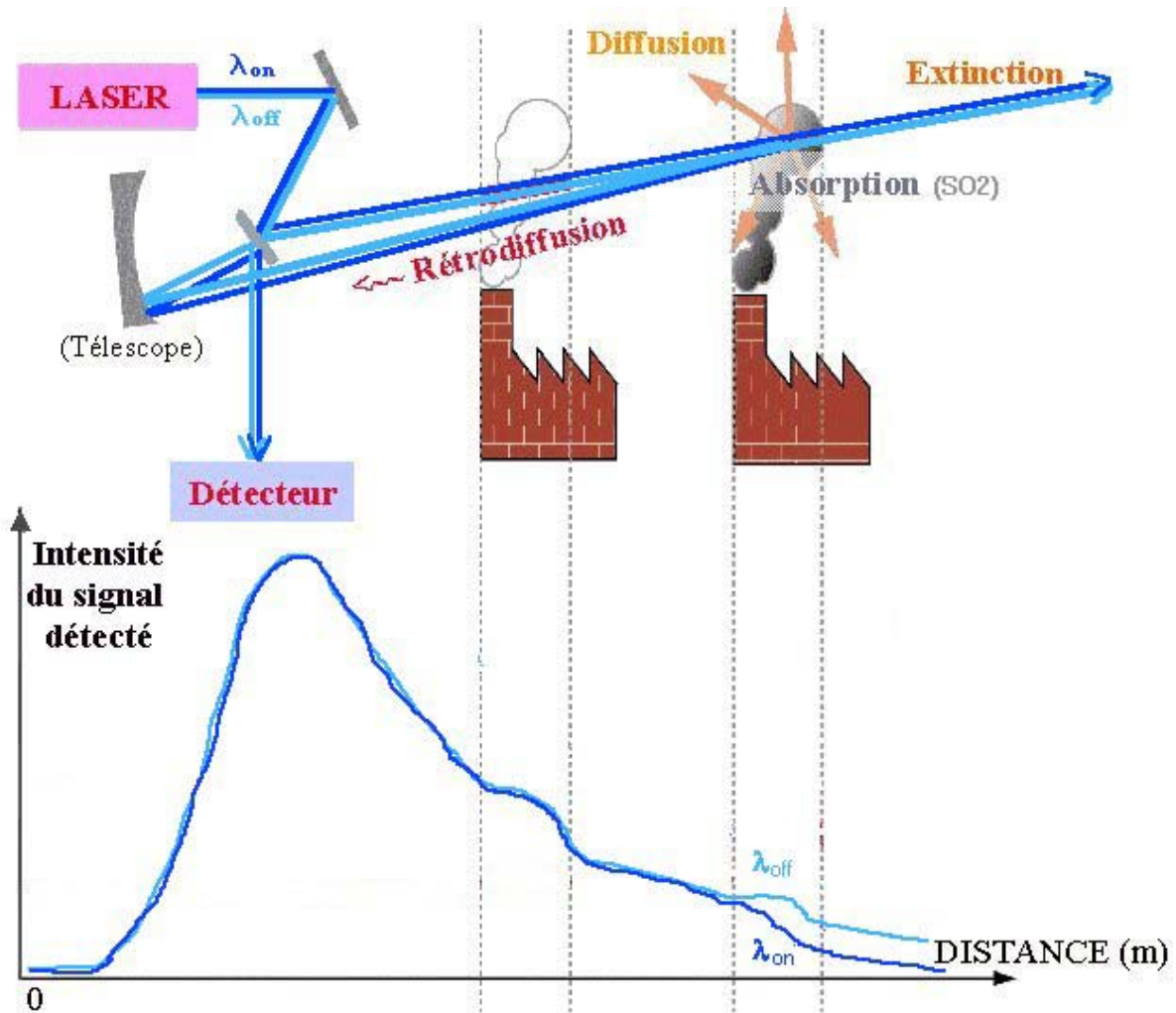


Figure 3: principe de la technique DIAL (LIDAR à absorption différentielle)

Mathématiquement, en reprenant l'équation LIDAR (Eq.7), cela se traduit par:

Eq. 3

$$I(R, \lambda_{OFF}) = I_0(\lambda_{OFF}) \cdot \frac{A_0}{R^2} \cdot \zeta(\lambda_{OFF}) \cdot \zeta_{OFF}(R) \cdot \Delta R \cdot \beta(R, \lambda_{OFF}) \cdot \exp\left\{-2 \int_0^R \alpha(R', \lambda_{OFF}) \cdot dR'\right\}$$

et

Eq. 4

$$I(R, \lambda_{ON}) = I_0(\lambda_{ON}) \cdot \frac{A_0}{R^2} \cdot \zeta(\lambda_{ON}) \cdot \zeta_{ON}(R) \cdot \Delta R \cdot \beta(R, \lambda_{ON}) \cdot \exp\left\{-2 \int_0^R \alpha(R', \lambda_{ON}) \cdot dR'\right\}$$

En divisant l'une par l'autre, on obtient :

$$\text{Eq. 5 } \frac{I(R, \lambda_{OFF})}{I(R, \lambda_{ON})} = \chi \cdot \frac{\zeta_{OFF}(R)}{\zeta_{ON}(R)} \cdot \frac{\beta(R, \lambda_{OFF})}{\beta(R, \lambda_{ON})} \cdot \exp\left\{-2 \int_0^R \left(\alpha(R', \lambda_{OFF}) - \alpha(R', \lambda_{ON})\right) \cdot dR'\right\}$$

où χ est un facteur indépendant de la distance R, dépendant uniquement de λ_{ON} et λ_{OFF} .

Comme λ_{ON} et λ_{OFF} sont suffisamment proches, les caractéristiques de diffusion Rayleigh-Mie sont supposées identiques, ce qui se traduit pour les coefficients de rétrodiffusion β et d'atténuation $\alpha_{Ray} + \alpha_{Mie}$ par :

$$\beta(R, \lambda_{ON}) = \beta(R, \lambda_{OFF})$$

et

$$\alpha_{Ray}(\lambda_{ON}) + \alpha_{Mie}(\lambda_{ON}) = \alpha_{Ray}(\lambda_{OFF}) + \alpha_{Mie}(\lambda_{OFF}).$$

De plus, pour un alignement géométrique parfait des deux lasers, on a

$$\xi_{OFF}(R) = \xi_{ON}(R).$$

Le rapport (Eq.11) s'écrit donc :

$$\text{Eq. 6} \quad \frac{I(R, \lambda_{OFF})}{I(R, \lambda_{ON})} = \chi \cdot \exp \left\{ 2 \int_0^R \left(\alpha_A(R', \lambda_{ON}) - \alpha_A(R', \lambda_{OFF}) \right) dR' \right\}$$

$$\text{avec, nous l'avons vu, } \alpha_A(R, \lambda) = \sum_i N_i(R) \cdot \sigma_i(\lambda)$$

mais λ_{ON} et λ_{OFF} ont été choisies très proche et de telle sorte que $\sigma_i(\lambda_{ON}) \approx \sigma_i(\lambda_{OFF})$ pour toutes les molécules autres que le polluant considéré (on néglige ici les interférences). Ainsi, la différence se simplifie encore:

$$\alpha_A(R, \lambda_{ON}) - \alpha_A(R, \lambda_{OFF}) = N(R) \cdot \Delta\sigma \quad \text{avec} \quad \Delta\sigma = \sigma(R, \lambda_{ON}) - \sigma(R, \lambda_{OFF})$$

$N(R)$ désignant la concentration à la distance R du polluant mesuré et σ sa section efficace d'absorption.

En prenant le logarithme du quotient (Eq.12), on obtient la concentration spécifique intégrée du polluant :

$$\text{Eq. 7} \quad \int_0^R N(R) \cdot dR = \frac{1}{2\Delta\sigma} \left(\ln \frac{I(R, \lambda_{OFF})}{I(R, \lambda_{ON})} - \ln \chi \right)$$

Pour obtenir la concentration résolue spatialement, il suffit donc de dériver, de sorte que la concentration de polluant, à la distance R , vaut :

$$\text{Eq. 8} \quad N(R) = \frac{1}{2\Delta\sigma} \cdot \frac{d}{dr} \ln \left(\frac{I(R, \lambda_{OFF})}{I(R, \lambda_{ON})} \right)$$

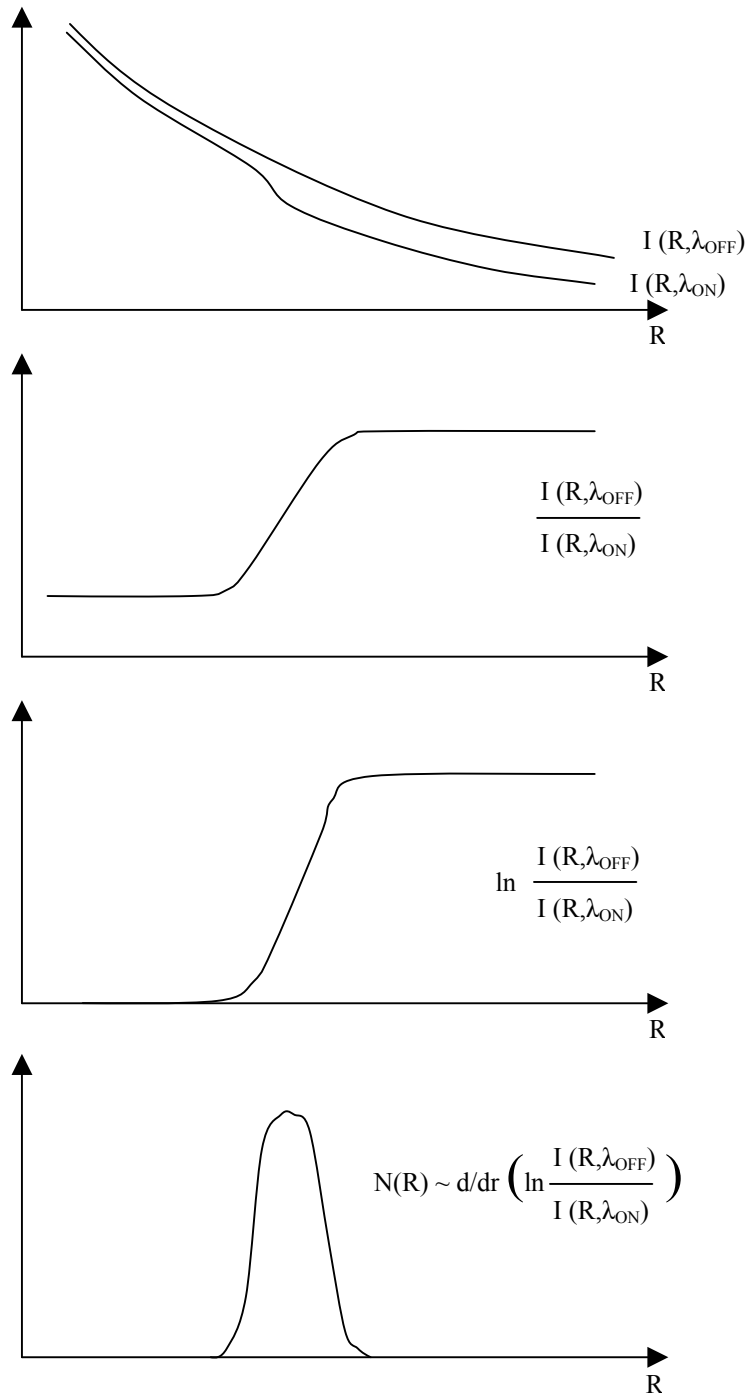


Figure 4: traitement des signaux LIDAR pour une mesure DIAL.

Pour une résolution du système ΔR finie, l'équation Eq.14 s'écrit :

Eq. 9

$$N(R) = \frac{1}{2 \cdot \Delta \sigma} \cdot \frac{1}{\Delta R} \ln \left(\frac{I(R, \lambda_{OFF}) \cdot I(R + \Delta R, \lambda_{ON})}{I(R, \lambda_{ON}) \cdot I(R + \Delta R, \lambda_{OFF})} \right)$$

N.B.: N(R) est exprimé en nombre de molécules par m^3 ou par cm^3 ; voir le chapitre 1 pour la conversion en $\mu g \cdot m^{-3}$ ou en ppb.

Cette technique permet donc d'obtenir la concentration d'un polluant choisi (un seul polluant à la fois), le long du trajet du laser dans l'atmosphère, avec une résolution ΔR minimum fonction de la durée de l'impulsion et des temps de conversion de l'électronique d'acquisition (typiquement 7,5m).

La précision de la mesure dépend de la distance sur laquelle on intègre le signal: (concentration x longueur = constante : 1ppm.m = 1ppb.km), et elle se dégrade bien entendu avec l'éloignement. Pour obtenir un meilleur rapport signal sur bruit, on fera l'acquisition de plusieurs signaux [Zhao, 1992 ; Ménard, 1998].

1.3. Exemples et intérêts des mesures LIDAR/DIAL

En effectuant des "tirs" LIDAR dans un même plan, selon plusieurs directions (angles), cette technique permet d'établir (avec un programme d'interpolation) une cartographie du polluant, montrant la distribution spatiale 2D des concentrations (cf. Figure 5).

De même, il est possible de visualiser (toujours en 2D) la concentration en fonction de l'altitude et du temps (Figure 6), ce qui permet d'accéder aux stratifications, aux couches d'iso-concentrations, et à la dynamique temporelle du polluant dans l'atmosphère.

Il est également possible, grâce au LIDAR, de visualiser cette dynamique à la fois de façon temporelle et spatiale, en construisant une animation 3D à partir de cartes telles que celle présentée Figure 5, montrant l'évolution de la concentration dans le même plan de mesure au cours du temps. Nous tenons à la disposition du lecteur de telles animations 3D¹, obtenue à partir des résultats des campagne de mesures LIDAR/DIAL ozone en air ambiant à Paris et à Lyon en été 1999 [Godet, 1999 ; Thomasson, 1999 ; Frejafon, 2000 ; Ménard, 2000 ; Thomasson, 2000 ; Thomasson, 2000], et que nous présentons en détail au chapitre 5.

¹ Contacter le LASIM, l'ADEME ou l'INERIS

Mesure de la concentration d'Ozone par LIDAR

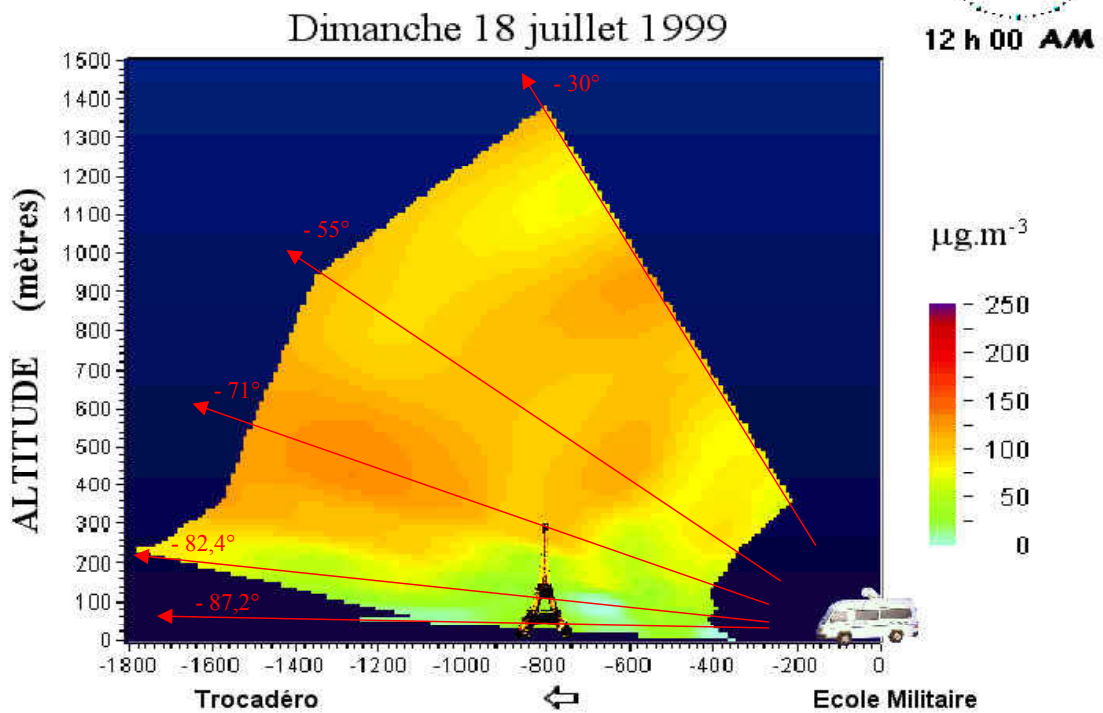


Figure 5: exemple de cartographie 2D d'ozone obtenue avec le LIDAR/DIAL.ELIGHT 510M (Paris, champ de Mars, juillet 1999)

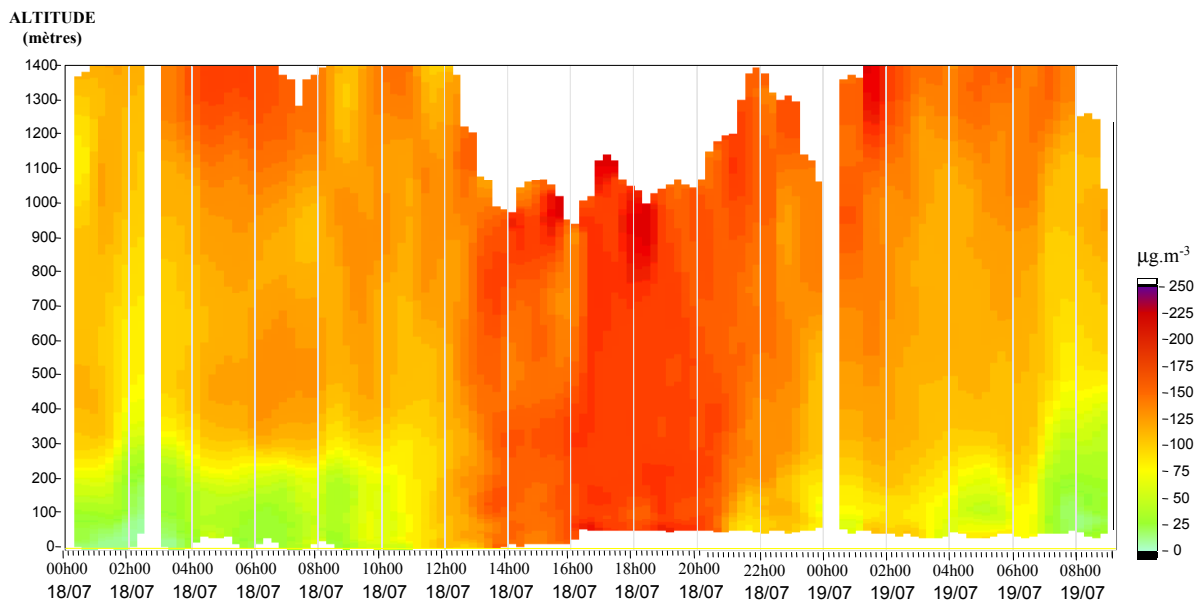


Figure 6: évolution du profil vertical d'ozone sur 33h (Paris, champ de Mars - juillet 1999)

Le LIDAR/DIAL est donc un instrument que l'on peut utiliser pour visualiser rapidement la localisation d'un polluant dans l'atmosphère, et notamment sur des sites industriels [Wolf, 1990 ; Kölsch, 1992 ; Ulbricht, 1993 ; Weidauer, 1996 ; Frejafon, 1998 ; Thomasson, 1999 ; Wolf, 2000].

Il peut permettre par exemple de suivre un traceur dans une fumée de cheminée (s'il n'y a pas trop de poussières et gouttelettes d'eau), et de caractériser ainsi le panache [Benett, 1998 ; Holmen, 1998]: dimensions, dispersion,... et même le flux si l'on mesure la vitesse du vent dans la direction de la dispersion.

Comme nous venons de l'évoquer plus haut, le LIDAR permet également d'étudier la dynamique spatiale et temporelle des polluants en effectuant des campagnes de mesure sur plusieurs jours. Les résultats, combinés à ceux d'un large réseau de capteurs (au sol), permettent d'analyser si la pollution a été créée localement (au sol ou en altitude), ou si des phénomènes de transport ont eu lieu. Mieux encore, ces mesures 2D (ou 3D) peuvent servir à alimenter et à valider des modèles atmosphériques prévisionnels [Beniston, 1990 ; Frejafon, 2000 ; Thomasson, 2000] : le LIDAR, utilisé en complément avec un réseau de capteurs au sol, permet en effet d'obtenir des mesures représentatives de ce genre de modèle tridimensionnel. C'est ce que nous nous efforcerons de montrer plus loin.

Nous poursuivons pour l'instant ce chapitre en présentant le LIDAR que nous avons utilisé et évalué durant ce travail de thèse: le LIDAR 510M commercialisé par la société ELIGHT Laser Systems GmbH. Le LIDAR du LASIM et sa technique permettant d'effectuer des mesures quantitatives des aérosols sera décrit au chapitre 5.

2. Présentation du LIDAR/DIAL mobile ELIGHT 510M

2.1. Description générale



Figure 7: photo du LIDAR mobile ELIGHT 510M

Il s'agit d'un système mobile embarqué dans une camionnette prévu pour la détection de cinq polluants gazeux (de façon non simultanée): le dioxyde de soufre (SO₂), le dioxyde d'azote (NO₂), l'ozone (O₃), le benzène (C₆H₆) et le toluène (C₇H₈) ; ainsi que le coefficient d'extinction dû aux aérosols [Ménard, 1996 ; Weidauer, 1996 ; Ménard, 1998 ; Thomasson, 2000]. Un faisceau laser UV (en sécurité oculaire) est envoyé via un périscope, ce qui permet de sonder l'atmosphère dans toutes les directions. Le signal rétrodiffusé est collecté via le même périscope au moyen d'un télescope de 400mm de diamètre, puis focalisé sur un photodétecteur (tel que sur les Figure 1 ou Figure 3 présenté ~~des signaux~~). Le signal est ensuite digitalisé et transmis à un PC interne au camion. On peut alors l'observer directement sur un oscilloscope, ou analyser les signaux enregistrés à l'aide des logiciels développés par ELIGHT (outils "LabVIEW") :

- Le programme "Validate" permet de sélectionner plusieurs modes, toujours en fonction de la distance, pour visualiser l'intensité (P) pour les deux longueurs d'onde DIAL (Figure 8), le logarithme des signaux corrigés en distance $\ln(P.R^2)$ (Figure 9), ou encore le logarithme du rapport des intensité qui permet de calculer la concentration $\ln(P/P)$ (voir Eq. 9; Figure 10).

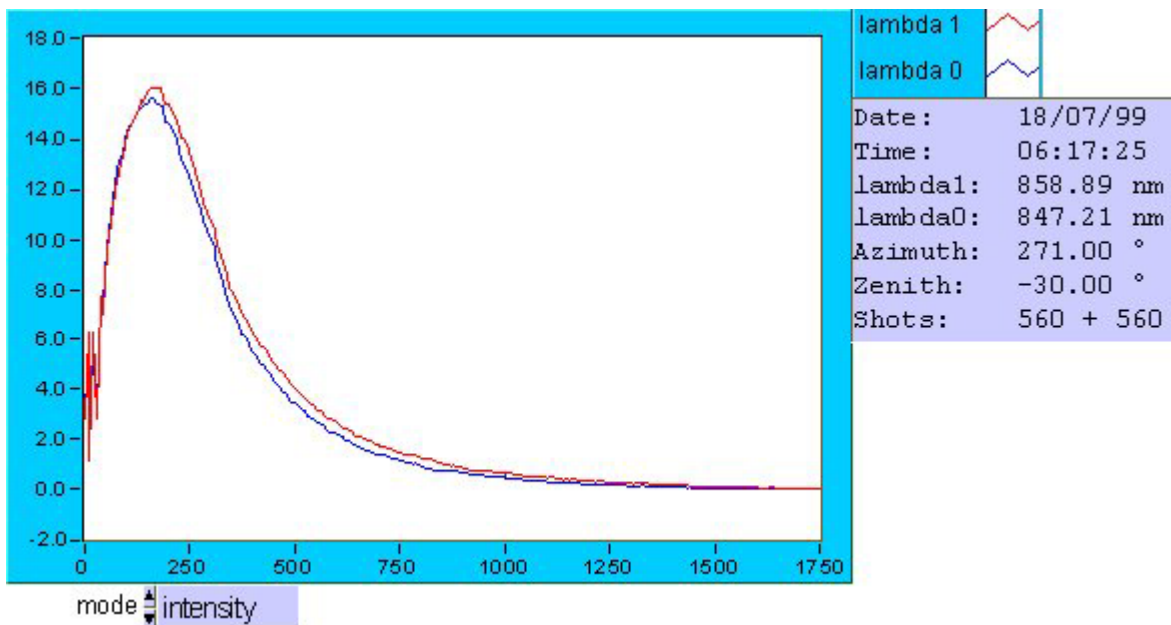


Figure 8: programme "Validate" - mode "intensity": intensité du signal pour les 2 longueurs d'onde en fonction de la distance

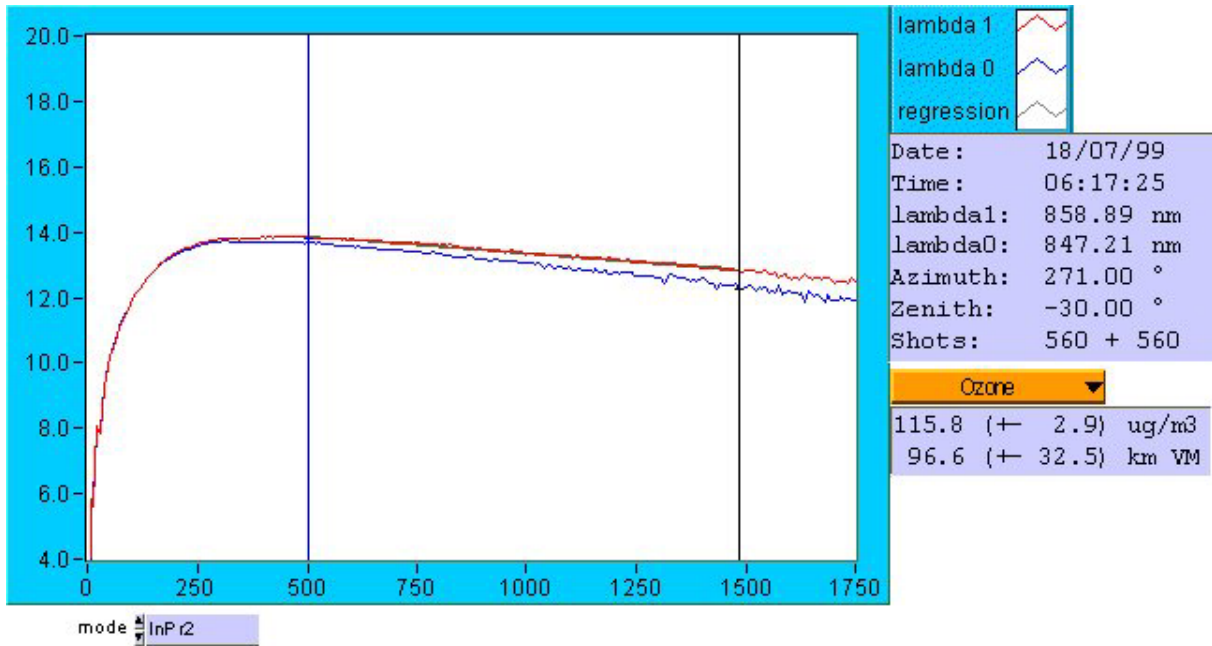


Figure 9: programme "Validate"-mode "ln(P.R²)": logarithme des signaux corrigés en distance (intensité x R²)

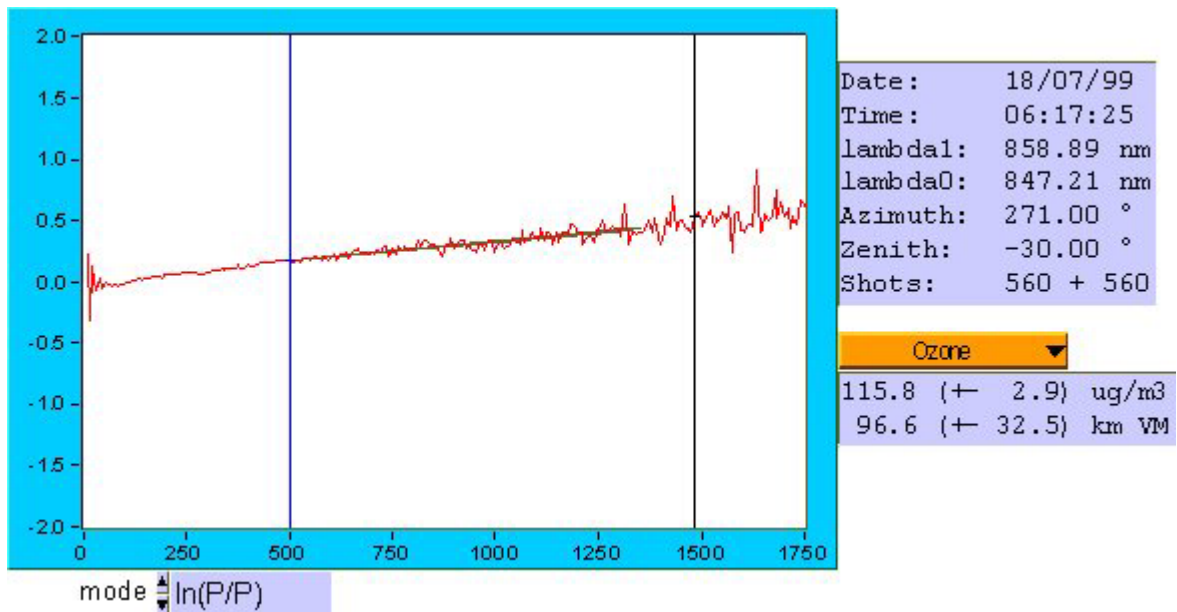


Figure 10: programme "Validate"-mode ln(P/P): logarithme du rapport des signaux pour les deux longueurs d'onde, proportionnel à la concentration.

- Le programme "2Dscan", qui permet d'obtenir des cartographies en 2 dimensions à partir de signaux enregistrés (selon différents zéniths ou azimuts) avec un programme d'interpolation, telles que celle présentée Figure 5. Plusieurs paramètres sont modifiables (cf. Figure 11).

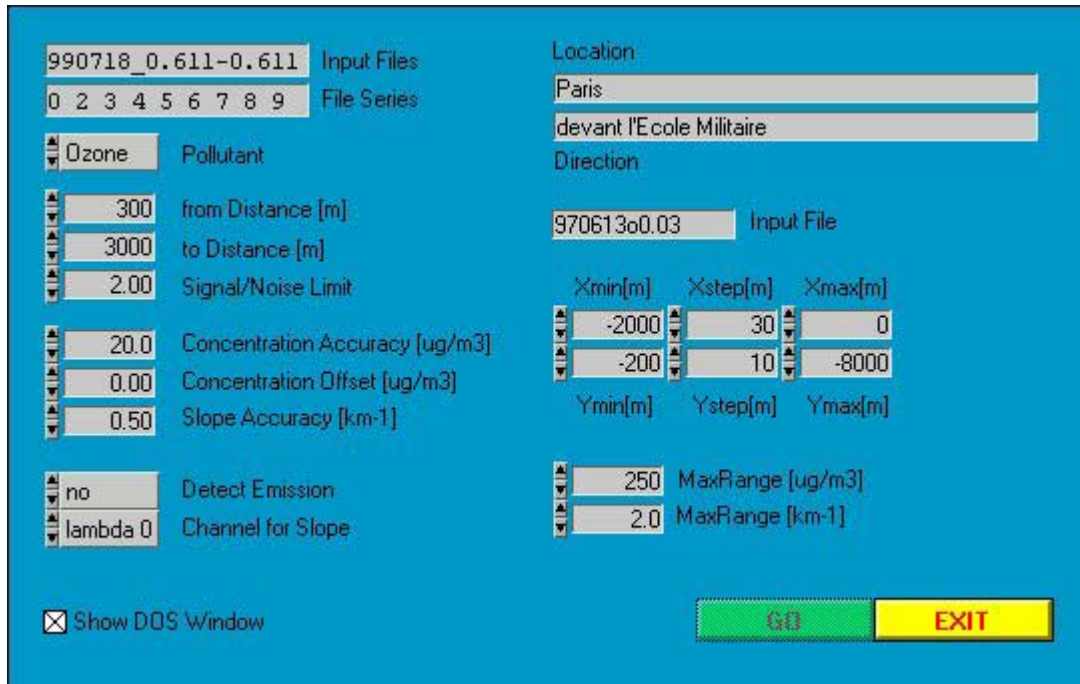


Figure 11: tableau de contrôle des paramètres pour le programme "2Dscan"

- Le programme "PlotVsTime", qui permet de créer des profils verticaux en fonction du temps, tels que celui présenté Figure 6. Plusieurs paramètres sont encore une fois modifiables (cf.).

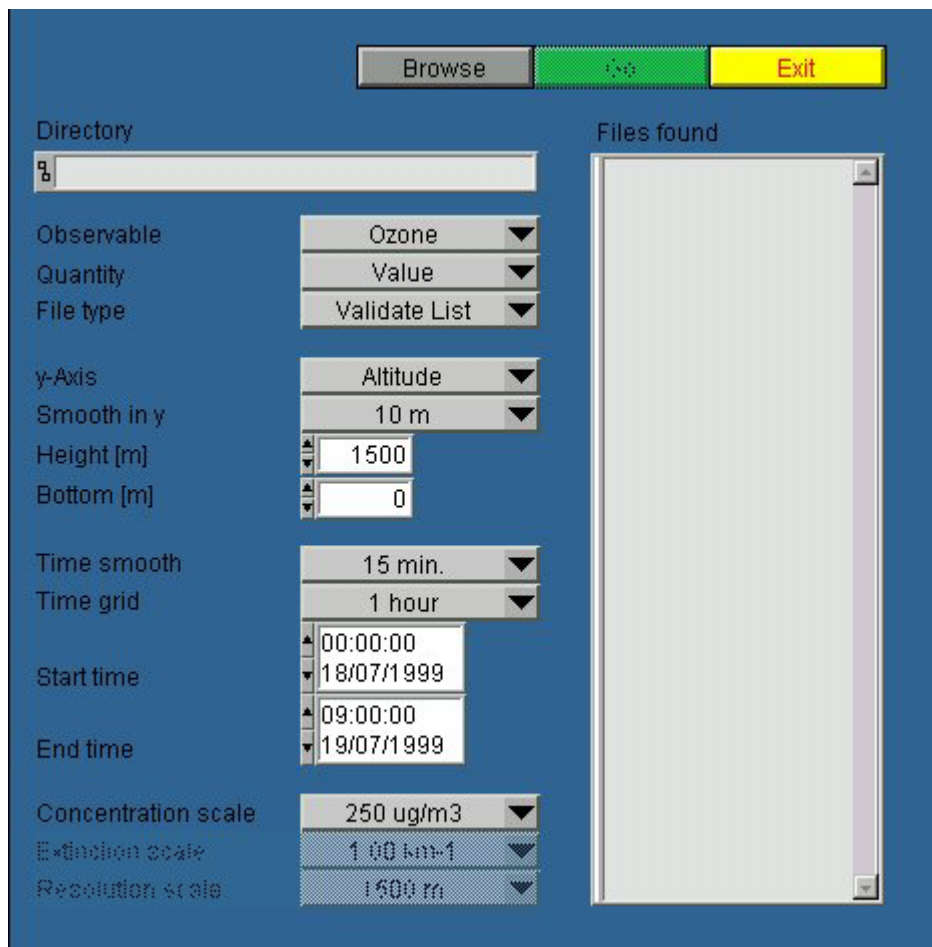


Figure 12: tableau de contrôle des paramètres pour le programme "PlotVsTime"

- Et le programme "EvalCell" (Figure 13), dédié à l'évaluation avec cellules de calibration, ce qui est l'objet du prochain chapitre.



Figure 13: tableau de contrôle des paramètres pour le programme "EvalCell"

2.2. Description technique

Le laser utilisé dans le LIDAR 510M est un laser Saphir-Titane (noté $Ti:Al_2O_3$ ou encore $Ti:Sa$) [Rapoport, 1988 ; Wolf, 1993]. C'est un laser qualifié de tout-solide [Stein, 1996 ; Rambaldi, 1997] puisque l'effet laser est obtenu à partir d'un cristal (barreau) de Saphir (Al_2O_3) dans lequel un faible pourcentage d'ions Alumine (Al^{3+}) sont remplacés par des ions Titane (Ti^{3+}). Il est pompé par 4 lampes à éclairs (ou lampes flash), car l'absorption se fait dans une large bande du visible (400nm - 600nm). La bande d'émission est également très large avec un pic aux environs de 800nm, ce qui fait que ce laser est accordable de 720nm à 900nm.[Ulbricht, 1993 ; Weidauer, 1996 ; Wolf, 2000]

Entre le miroir de sortie (partiellement réfléchissant) et le miroir de fond de cavité laser (hautement réfléchissant) se trouve une cellule de Pockels quart d'onde permettant d'obtenir des impulsions très brèves (Q-switch), et des prismes dispersifs pour rendre accordable la cavité en longueur d'onde (cf. Figure 15 plus loin).

Comme nous l'avons vu, la technique DIAL nécessite l'envoi de deux longueurs d'onde relativement proches, et si possible, rapidement alternées pour que la mesure ne soit pas trop perturbée par les fluctuations de l'atmosphère. Ceci est rendu possible grâce au double oscillateur ou cube rotatif placé avant les prismes de dispersion: le miroir de fond de cavité est divisé en deux miroirs indépendants placés l'un au-dessus de l'autre ; selon la position du cube rotatif, le faisceau laser est dévié vers le miroir du haut ou vers celui du bas ; un petit angle α entre les deux miroirs permet d'obtenir les deux longueurs d'ondes DIAL très proches l'une de l'autre (Figure 14). Une photodiode visualise la rotation du double oscillateur et déclenche la décharge électrique dans les lampes flash, alternativement sur les deux angles permettant au laser d'atteindre le centre des miroirs. Ce système à été mis au point et breveté par ELIGHT [Rambaldi, 1997].

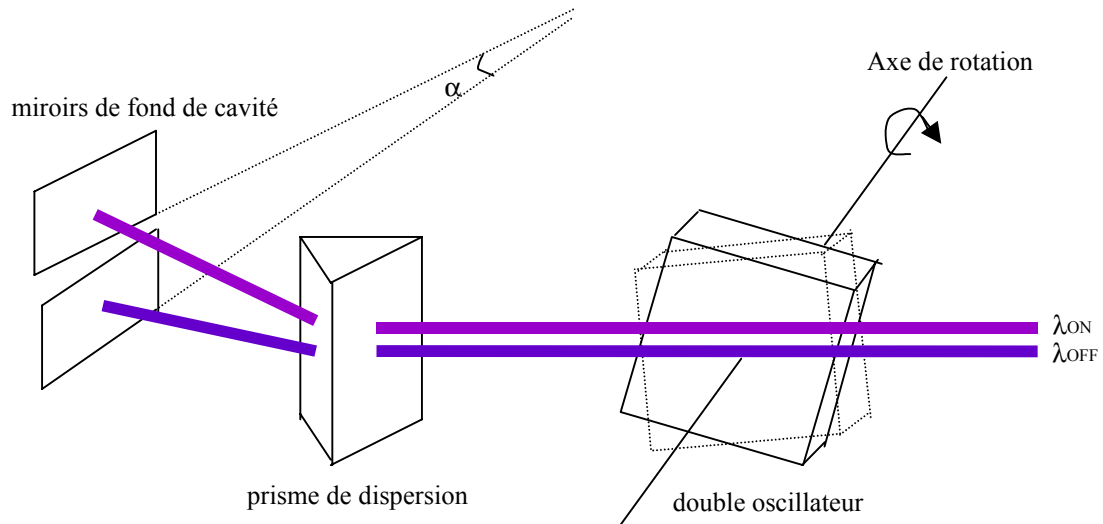


Figure 14: principe du double oscillateur - cube rotatif servant à obtenir les 2 longueurs d'onde DIAL λ_{ON} et λ_{OFF}

Les impulsions délivrées par ce laser ont une puissance d'environ 150mJ à 800nm et une durée en mode déclenché de l'ordre de 30ns. Le faisceau est polarisé horizontalement et sa divergence est inférieure au mrad. Le taux de répétition est de 20Hz (10Hz pour chaque longueur d'onde $\lambda_{ON/OFF}$). Pour doubler encore l'énergie, le laser traverse un deuxième barreau Ti:Sa, pompé lui aussi par 4 lampes flash dont le déclenchement est synchronisé avec le premier laser. Le premier étage de ce montage est appelé oscillateur, et le deuxième, amplificateur (Figure 15).

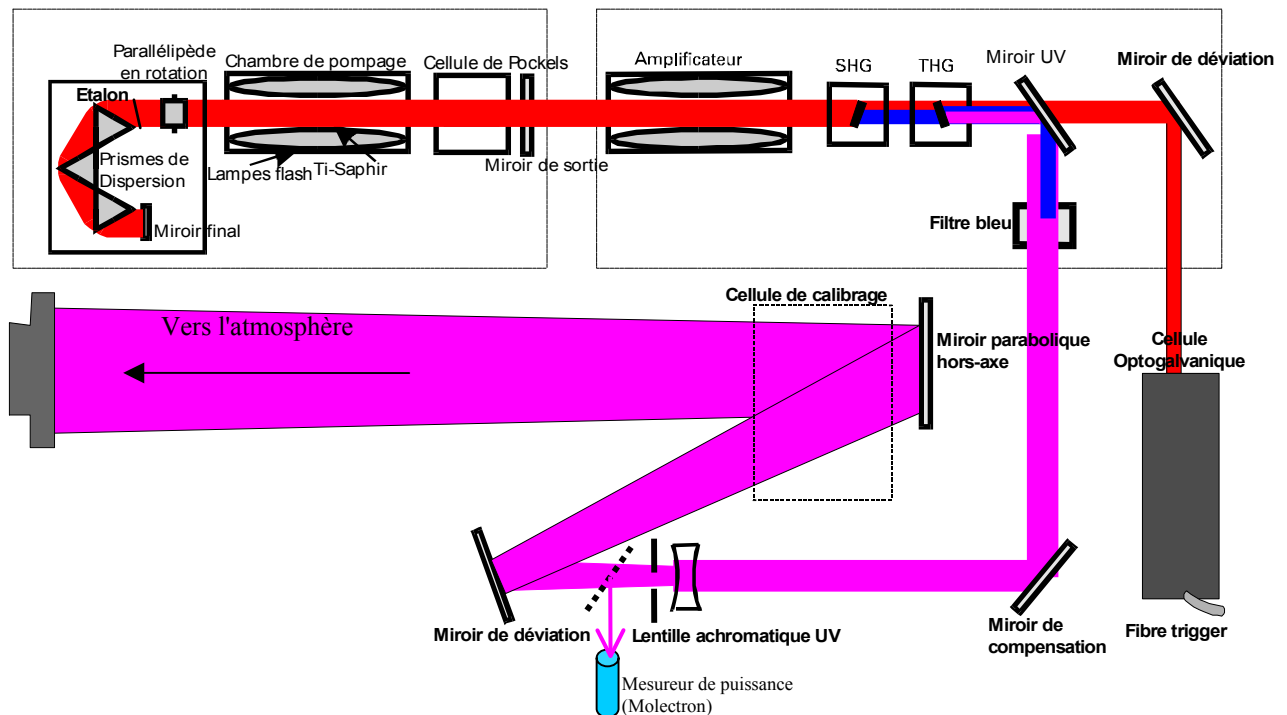


Figure 15: description du laser Ti:Sa et de son parcours optique dans le camion LIDAR

Après amplification, le laser traverse une unité de doublage (SHG¹) et triplage (THG¹) de fréquence, afin de convertir le faisceau Infrarouge en un faisceau Ultraviolet, pour assurer la sécurité oculaire (< 400nm) et obtenir les longueurs d'ondes DIAL souhaitées pour la détection des cinq polluants mesurés (cf. plus loin). Cette conversion a lieu par la production d'ondes harmoniques dans des cristaux non linéaires de Borate de Lithium (ou LBO) pour le doublage de fréquence (seconde harmonique), et de Borate de Baryum-β (ou BBO) pour le triplage (troisième harmonique) [Kölsch, 1989]. Pour produire cette dernière, la longueur d'onde fondamentale est mélangée à la SHG, c'est pourquoi le cristal de BBO est placé après le LBO. Avec le doublage de fréquence, on obtient donc un laser accordable entre 375nm et 450nm, avec un maximum vers 400nm (800/2). Le triplage de fréquence permet d'obtenir une accordabilité de 250nm à 300nm, le maximum de puissance étant obtenu vers 266nm (800/3).

Finalement, en tenant compte de la limite pour la sécurité oculaire, les longueurs d'onde que l'on peut envoyer dans l'atmosphère se situent dans les plages : 250nm - 300nm ou 375nm - 400nm, avec une puissance maximum vers 266nm ou 400nm de 5 à 10 mJ

Le laser UV ainsi créé est ensuite dévié vers l'unité d'émission par un miroir dichroïque UV, alors que la partie Infrarouge restante (non convertie) est transmise à l'unité de calibrage des longueurs d'onde : la cellule opto-galvanique (ou « Galvatron » ; cf. Figure 15). Cette dernière consiste en une décharge gazeuse entretenue (gaz d'argon) traversée par le laser qui, selon sa longueur d'onde produit des ions supplémentaires, ce qui augmente le courant de décharge. Le calibrage est alors obtenu par les raies atomiques connues de l'argon.

Le LIDAR ELIGHT 510M est prévu pour effectuer des mesures en site urbain, aussi doit-il garantir une parfaite sécurité oculaire. Ceci est assuré par le miroir dichroïque UV qui atténue efficacement la fondamentale et la SHG, mais également par un filtre bleu placé après déviation du faisceau (Figure 15). Pour la détection du NO₂, ce filtre est ôté car il ne laisserait pas passer les longueurs d'ondes DIAL utilisées, qui sont proches de 400nm (cf. plus loin), mais toujours en sécurité oculaire.

D'autre part, toujours afin d'assurer la protection oculaire et d'augmenter le volume sondé dans l'atmosphère, le faisceau (env. 3mm de diamètre) est agrandi d'un facteur 12 au moyen d'un télescope. Celui-ci se compose d'une lentille achromatique UV (f = -100mm), d'un miroir de déviation et d'un miroir parabolique hors-axe (f = 1200mm). La divergence du faisceau est alors réduite du même facteur.

Enfin, le laser est émis dans l'atmosphère via un périscope dont on pilote l'angle d'azimut et de zénith, et le signal rétrodiffusé est collecté de façon coaxiale via le même périscope au moyen d'un télescope (diamètre optique : 400mm ; focale : 1200mm) qui focalise la lumière reçue sur une fibre optique vers l'unité de détection (cf. Figure 16).

¹ SHG= Second Harmonic Generation ; THG= Third Harmonic Generation

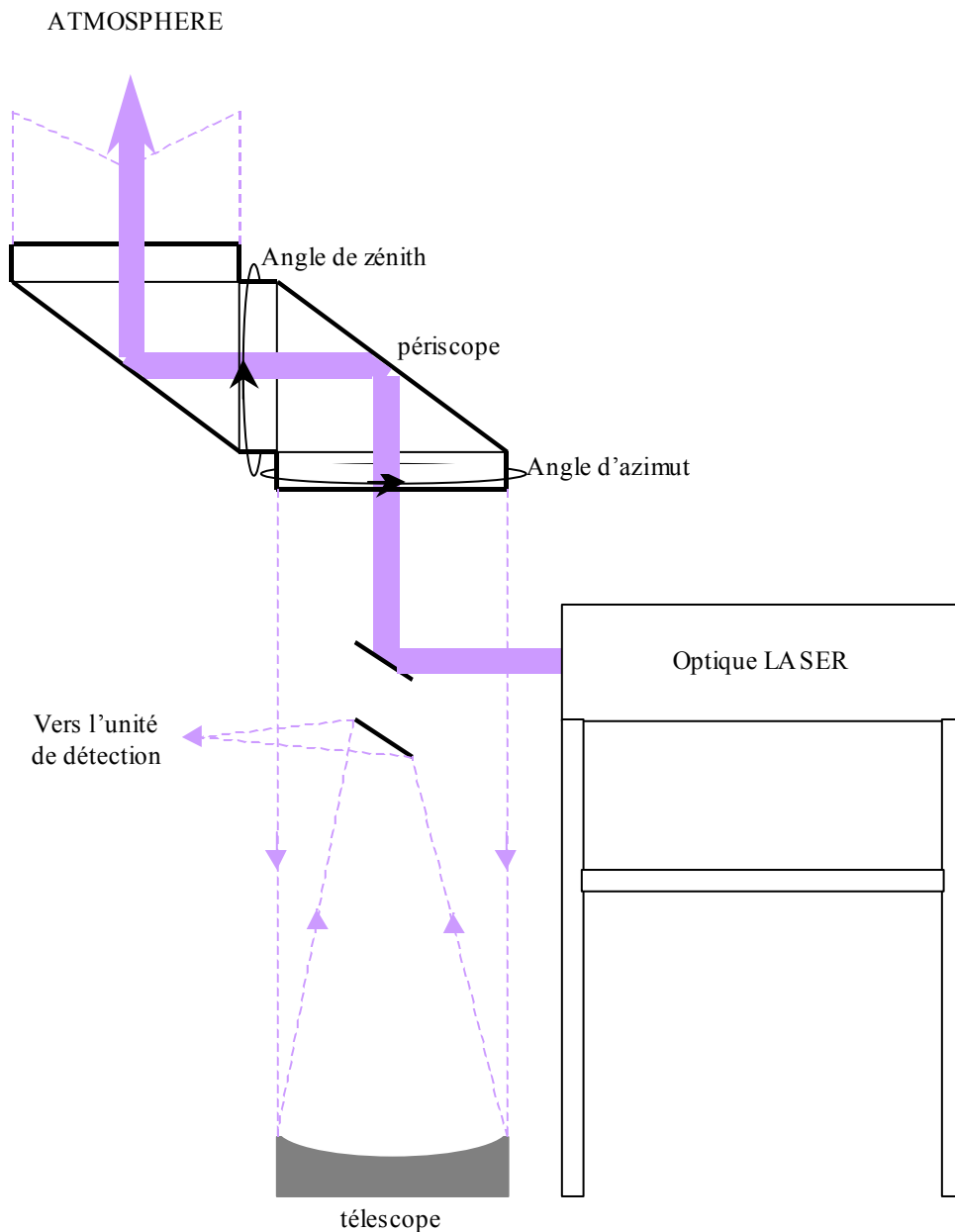


Figure 16 :schéma de l'émission du faisceau laser UV dans l'atmosphère via le périscope et de la réception du signal rétrodiffusé avec le télescope

Quant à l'unité de détection, elle se compose :

- d'un monochromateur (réseau mobile avec une résolution spectrale de 4nm) permettant de réduire les lumières parasites autour de la longueur d'onde détectée, et notamment la lumière du jour.
- d'un photomultiplicateur sensible dans l'UV qui convertit le signal lumineux en signal électrique. La sensibilité peut être ajustée en réglant la haute tension qui l'alimente.
- et d'un convertisseur analogique / numérique travaillant à la fréquence 20Mhz, de sorte que la résolution minimum pour les signaux LIDAR enregistrés est de 7,5m.

Une séquence d'acquisition de signal se déroule donc de la façon suivante : la synchronisation conditionnant toute l'acquisition est donnée par la rotation du double oscillateur. Lorsque celui-ci atteint

l'une des deux positions pour λ_{ON} et λ_{OFF} , un signal est envoyé pour déclencher l'excitation du barreau laser par les lampes flash et la cellule de Pockels de l'oscillateur, puis les lampes flash de l'amplificateur. Et afin de commencer l'acquisition du signal exactement lorsque l'impulsion laser est émise, celle-ci est mesurée par une photodiode qui déclenche alors le départ de l'enregistrement des données.

La position de pratiquement tous les éléments que nous venons de décrire peut être réglée par l'électronique de commande avec l'ordinateur se trouvant dans le camion via des moteurs pas à pas. ELIGHT a d'ailleurs mis au point un logiciel permettant à ces éléments de trouver leur position correcte à partir du maximum d'intensité détectée après balayage des pas des moteurs. Ce qui fait la particularité du LIDAR ELIGHT 510M en étant un instrument relativement "simple" et pratique d'utilisation. Néanmoins, l'électronique ne remplaçant jamais totalement la machine humaine, il est parfois nécessaire d'effectuer les réglages à la main. C'est pourquoi ELIGHT donne une formation sur deux semaines aux futurs utilisateurs du système, afin de le connaître parfaitement¹ (la garantie de l'appareil en dépend!).

¹ formation suivie avec Yves Godet, ingénieur à l'INERIS, et l'équipe technique de COPARLY et de la Ville de Lyon, en février 1999.

2.3. Choix des longueurs d'onde DIAL pour chaque polluant - interférences

Chaque gaz possède son propre spectre d'absorption, à partir duquel sont choisies les longueurs d'ondes λ_{ON} et λ_{OFF} utilisées par la méthode DIAL. Ces longueurs d'ondes sont normalement suffisamment proches pour que seul le polluant mesuré possède une différence d'absorption très marquée entre λ_{ON} et λ_{OFF} , et que l'atténuation des signaux LIDAR ne soit due qu'à la présence de ce gaz. Cependant, il n'est pas toujours possible de trouver ce couple de longueurs d'onde idéal, notamment dans la gamme des longueurs d'onde du laser dont on dispose. Il se peut donc qu'un (ou plusieurs!) gaz présent dans l'atmosphère possède aussi une différence d'absorption plus ou moins grande entre λ_{ON} et λ_{OFF} , et qu'il *interfère* ainsi dans le résultat de la mesure. On mesure alors des concentrations perturbées (sous ou sur évaluées) pour le gaz que l'on veut détecter, qui sont dues aux concentrations du gaz interférent.

Définition de l'interférence: si l'on effectue la mesure optique (e.g. DIAL) d'un gaz A, et qu'il y a un gaz interférent B présent sur le trajet optique, on désigne par *interférence du gaz B sur le gaz A* le rapport de la concentration virtuelle mesurée pour le gaz A sur la concentration réelle du gaz B (créant cette concentration virtuelle). Ce rapport s'exprime en pourcentage. Il est aussi égal au rapport inverse des différences d'absorption (celle du gaz B sur celle du gaz A) prises aux longueurs d'onde λ_{ON} et λ_{OFF} du gaz A mesuré :

Eq. 10

$$\text{coeff. d'interférence (\% ppb)} = \frac{\Delta\sigma_{\text{gaz B}}^{(\text{interfèrent})}}{\Delta\sigma_{\text{gaz A}}^{(\text{mesuré})}}$$

N.B.: cette formule est valable pour des concentrations exprimées en ppb ou ppm (rapports volumiques). Si les concentrations sont exprimées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ou une autre sous unité faisant intervenir la masse), il faut tenir compte de la masse molaire M de chaque gaz:

Eq. 11

$$\text{coeff. d'interférence (\% } \mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{\Delta\sigma_{\text{gaz B}}^{(\text{interfèrent})} \cdot M_{\text{gaz A}}}{\Delta\sigma_{\text{gaz A}}^{(\text{mesuré})} \cdot M_{\text{gaz B}}}$$

Prenons un exemple pour mieux comprendre : interférence entre le toluène et l'ozone

Nous verrons dans les prochains paragraphes que les longueurs d'onde DIAL pour ces deux polluants peuvent être :

- pour la mesure du toluène (C_7H_8) : $\lambda_{ON} = 266,9\text{nm}$ et $\lambda_{OFF} = 266,1\text{nm}$
- pour la mesure de l'ozone (O_3) : $\lambda_{ON} = 282,4\text{nm}$ et $\lambda_{OFF} = 286,3\text{nm}$

les sections efficaces du toluène pour le couple de longueurs d'onde DIAL choisi sont :

$$\sigma_{\text{C}_7\text{H}_8}(266,9\text{nm}) = 11,86 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$$

$$\sigma_{\text{C}_7\text{H}_8}(266,1\text{nm}) = 0,89 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2 \Rightarrow \Delta\sigma_{\text{C}_7\text{H}_8}^{(\text{mesuré})} = 10,97 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$$

à ses mêmes longueurs d'ondes, pour l'ozone :

$$\sigma_{\text{O}_3}(266,9\text{nm}) = 87,69 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$$

$$\sigma_{O_3}(266,1nm) = 92,79 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2 \Rightarrow \Delta\sigma_{O_3}^{(interf\u00e9rent)} = -5,1 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2 (\neq 0)$$

De sorte que l'absorption différentielle réellement subie pour une concentration réellement présente N_{O_3} d'ozone homogène sur une distance L est proportionnelle à:

$$\exp(-2 N_{O_3} \cdot \Delta\sigma_{O_3}^{(interf\u00e9rent)} \cdot L)$$

alors que l'on croira mesurer une absorption différentielle due à la présence d'une concentration virtuelle $N_{C_7H_8}$ de toluène proportionnelle à:

$$\exp(-2 N_{C_7H_8} \cdot \Delta\sigma_{C_7H_8}^{(mesur\u00e9)} \cdot L)$$

ces deux absorptions étant les mêmes, on a donc:

$$\text{coeff. d'interf\u00e9rence de l'ozone sur la mesure du tolu\u00e8ne} = \frac{N_{C_7H_8}}{N_{O_3}} = \frac{\Delta\sigma_{O_3}^{(interf\u00e9rent)}}{\Delta\sigma_{C_7H_8}^{(mesur\u00e9)}} = -46,5\%$$

La présence de 100 ppb d'ozone dans une mesure DIAL de toluène crée donc une concentration virtuelle mesurée de - 46,5 ppb. ($M_{O_3}=48g/mol$ et $M_{C_7H_8}=92,1g/mol$; donc avec $100\mu g/m^3$ d'ozone, on mesurera virtuellement - $89,2\mu g/m^3$ de toluène). Donc, si du toluène est présent dans l'atmosphère, sa concentration sera sous-évaluée par la mesure de -46,5 ppb.

Par contre, pour une mesure DIAL de l'ozone, on a :

$$\sigma_{O_3}(282,4nm) = 31,41 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$$

$$\sigma_{O_3}(286,3nm) = 21,49 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2 \Rightarrow \Delta\sigma_{O_3}^{(mesur\u00e9)} = 9,92 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$$

et à ses mêmes longueurs d'ondes, pour le toluène :

$$\sigma_{C_7H_8}(282,4nm) = 0 \text{ (ou } < 10^{-22} \text{ cm}^2)$$

$$\sigma_{C_7H_8}(286,3nm) = 0 \Rightarrow \Delta\sigma_{C_7H_8}^{(interf\u00e9rent)} = 0 \text{ (pas ou tr\u00e8s peu d'absorption dans cette plage)}$$

\Rightarrow dans ces conditions, il n'y a pas d'interf\u00e9rence du toluène sur la mesure de l'ozone.

Ainsi, pour effectuer une mesure de toluène dans une atmosphère où il y a du toluène et de l'ozone, on mesurera d'abord la concentration d'ozone (mesure exacte puisque le toluène n'interf\u00e8re pas), puis une mesure de toluène corrig\u00e9e de la concentration virtuelle engendr\u00e9e par la concentration d'ozone mesur\u00e9e pr\u00e9c\u00e9demment.

Le choix des longueurs d'onde pour une mesure DIAL est donc d\u00e9termin\u00e9 par le spectre d'absorption du polluant d\u00e9tect\u00e9, mais \u00e9galement par les spectres des autres polluants susceptibles d'\u00eatre \u00e9galement pr\u00e9sents sur le trajet optique.

Les paragraphes suivants pr\u00e9sentent les spectres des 5 polluants mesur\u00e9s par le LIDAR 510M, et les longueurs d'onde DIAL choisies, ainsi que le tableau regroupant toutes ces longueurs d'onde et les interf\u00e9rences engendr\u00e9es.

2.3.1. Le dioxyde de soufre (SO₂)

Le spectre d'absorption du SO₂ dans le domaine U.V. pr\u00e9sente de nombreuses r\u00e9sonances tr\u00e8s marqu\u00e9es (Figure 17). Le choix pour les longueurs d'ondes DIAL est donc multiple.

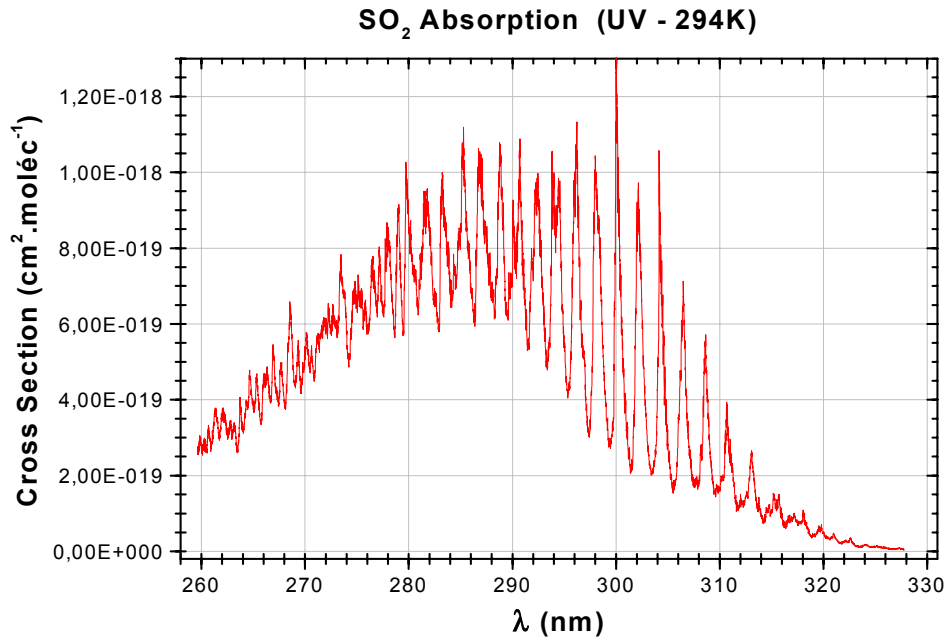


Figure 17: Allure générale du spectre d'absorption UV pour le SO₂ [Brassington, 1981]

Cependant, nous avons vu que le laser Ti:Sa n'était accordable que sur les plages 250-300nm (tri-plage de fréquence) ou 375-400nm (doublage + limite sécurité oculaire) avec une puissance maximum vers 266nm ou 400nm.

Cette contrainte ajoutée à celle des interférences possibles font que le choix s'est porté sur le couple (Figure 18):

$$\lambda_{ON}(\text{SO}_2) = 286,9\text{nm} \text{ et } \lambda_{OFF}(\text{SO}_2) = 286,3\text{nm}$$

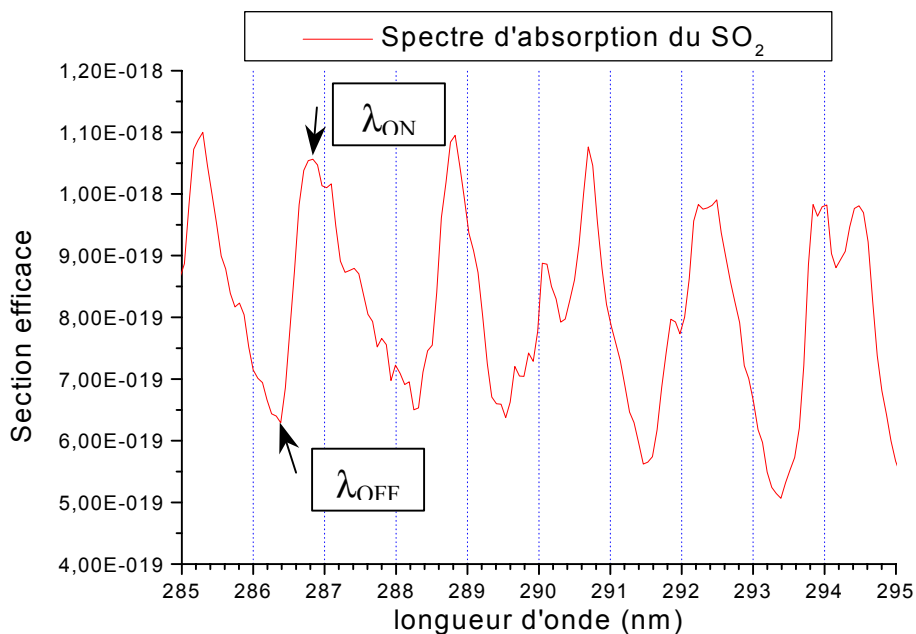


Figure 18: Choix des longueurs d'onde DIAL pour la détection du SO₂ par LIDAR

2.3.2. Le dioxyde d'azote (NO₂)

Les résonances dans le spectre d'absorption du dioxyde d'azote sont beaucoup moins marquées que pour celui du SO₂ (Figure 19). De plus, elle n'apparaissent qu'à partir de 350nm.

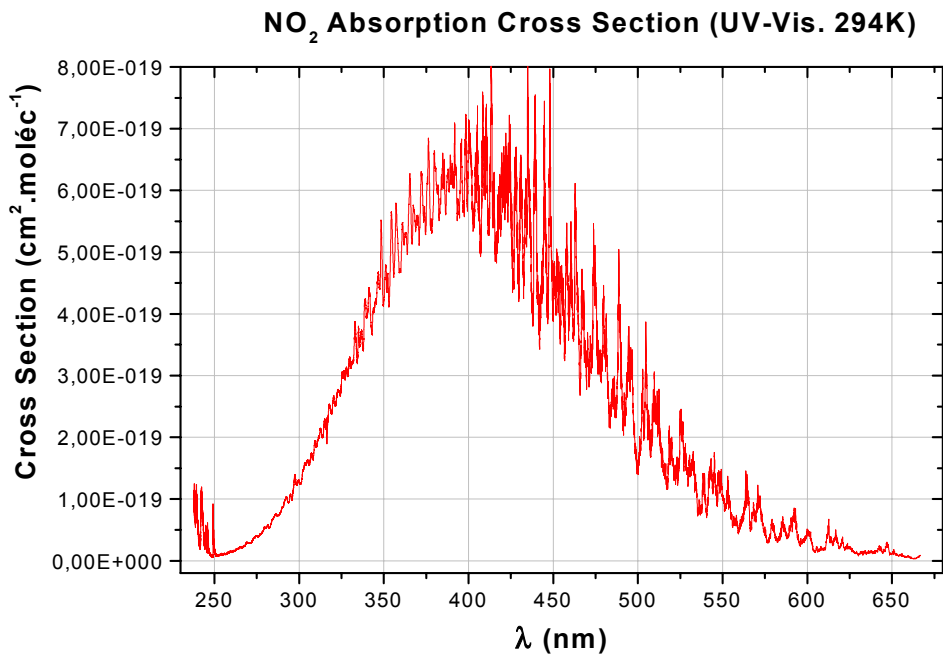


Figure 19: Allure générale du spectre UV-visible pour le NO₂ [Vandaele, 1997]

C'est pourquoi les longueurs d'onde pour la détection DIAL du NO₂ sont choisies proches de 400nm, vers le maximum de puissance du laser après le doublage de fréquence, et en sécurité oculaire:

$$\lambda_{\text{ON}}(\text{NO}_2) = 398,3\text{nm} \text{ et } \lambda_{\text{OFF}}(\text{NO}_2) = 397\text{nm}$$

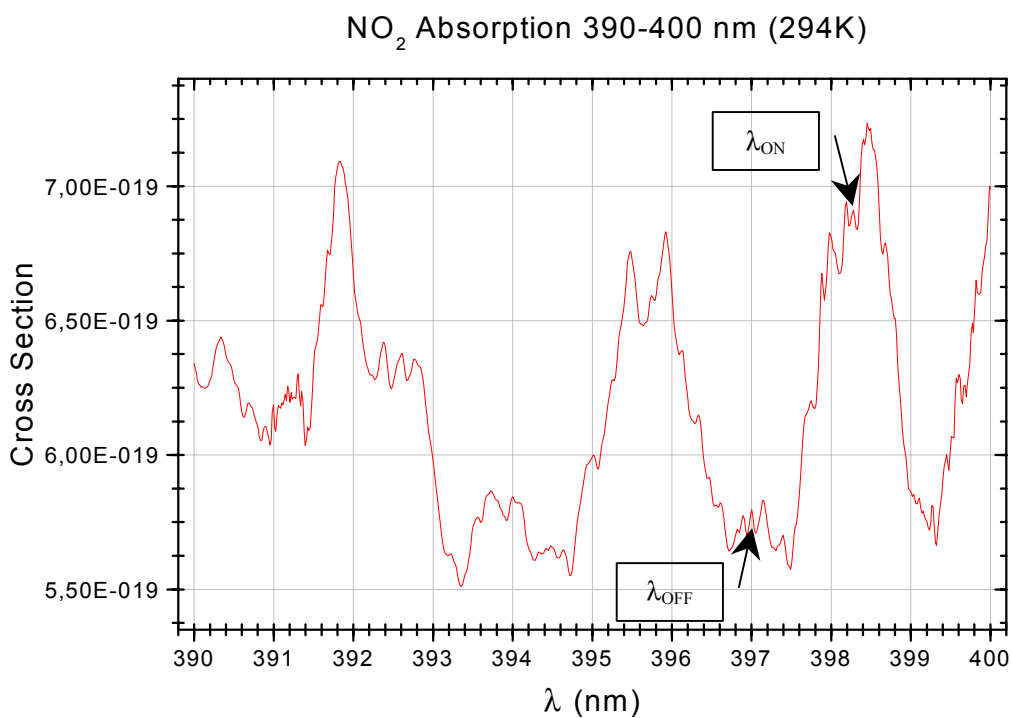


Figure 20: Choix des longueurs d'onde DIAL pour la détection du NO₂ par LIDAR

Remarque: seul le cristal de LBO est donc utilisé pour le doublage de fréquence; le filtre bleu (après le miroir dichroïque UV) est également ôté pour la mesure du NO₂.

2.3.3. L'ozone (O₃)

Le spectre de l'ozone est un spectre qualifié de large, ne présentant pas de résonances dans l'U.V. (Figure 21). Les deux longueurs d'onde DIAL sont donc choisies dans la partie où la pente est grande, pour maximiser la différence des sections efficaces, et minimiser l'éloignement entre les deux longueurs d'onde ainsi que les interférences avec les autres gaz.

Le meilleur couple qui a été retenu pour l'instant est:

$$\lambda_{\text{ON}}(\text{O}_3) = 282,4\text{nm} \text{ et } \lambda_{\text{OFF}}(\text{O}_3) = 286,3\text{nm}$$

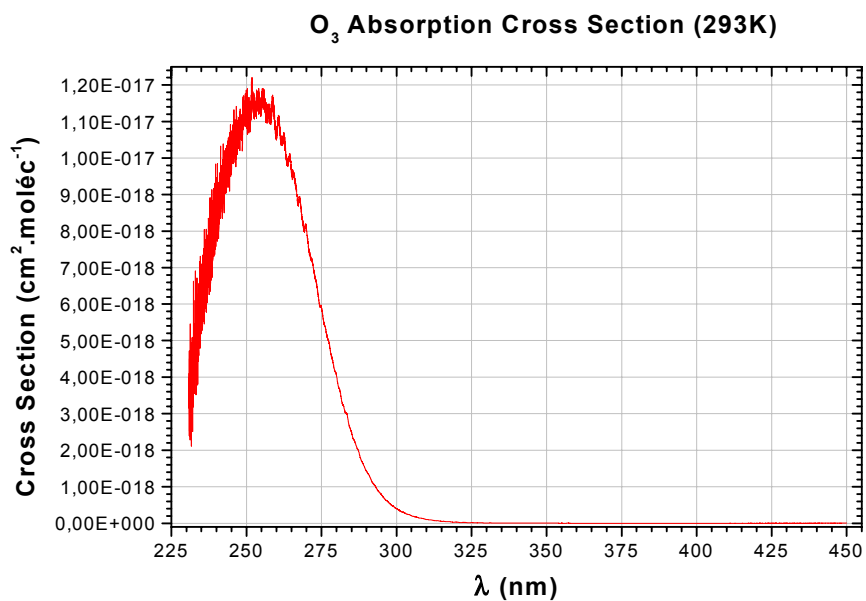


Figure 21: Allure générale du spectre UV pour l'ozone [Burrows, 1999]

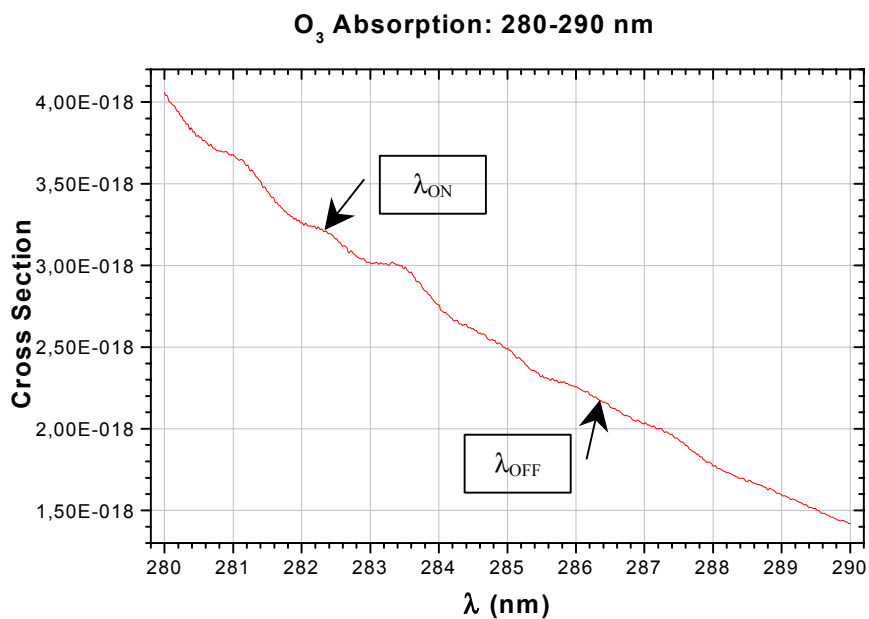


Figure 22: Choix de longueurs d'onde DIAL pour la détection de l'ozone par LIDAR

Bien entendu, l'éloignement notable des deux longueurs d'onde a certaines conséquences vis à vis des interférences avec les autres gaz (cf. Tableau 3 et 4), ainsi qu'avec les aérosols. En effet, les diffusions Rayleigh et Mie ne peuvent plus être considérées comme étant les mêmes aux deux longueurs d'onde (ce qui est une des hypothèses fortes de la technique DIAL). Si, dans l'atmosphère, il y a des aérosols en fortes concentrations, le LIDAR surestime les concentrations d'ozone, dû à l'absorption des signaux LIDAR par ces aérosols. Par conséquent, lorsqu'on exploite les signaux LIDAR réglés sur les longueurs d'onde de l'ozone, il faut toujours tenir compte d'une "correction en aérosols". Le LIDAR ne permet pas de connaître la concentration en aérosols, mais sur la base du signal d'une des longueurs d'onde, on peut estimer la valeur de l'extinction α_{Mie} due aux aérosols le long du trajet optique, ou, ce qui est équivalent, une "visibilité" (en km). La correction que l'on applique ensuite pour déterminer la concentration réelle en ozone est fonction de cette visibilité: pour une visibilité de 30km par exemple, il faudra retrancher $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ d'ozone environ, et pour une visibilité de 10km, $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$. L'erreur sur la diffusion Rayleigh est plus facile à corriger.

2.3.4. Le toluène (C_7H_8) et le benzène (C_6H_6)

Les spectres d'absorption des ces HAP sont à examiner ensemble, car ils présentent des résonances dans la même région spectrale, ce qui est gênant pour les interférences entre eux, mais également vis à vis des autres HAP. La Figure 23 représente les spectres d'absorption du toluène, du benzène et l'exemple d'un autre HAP : le paraxylène.

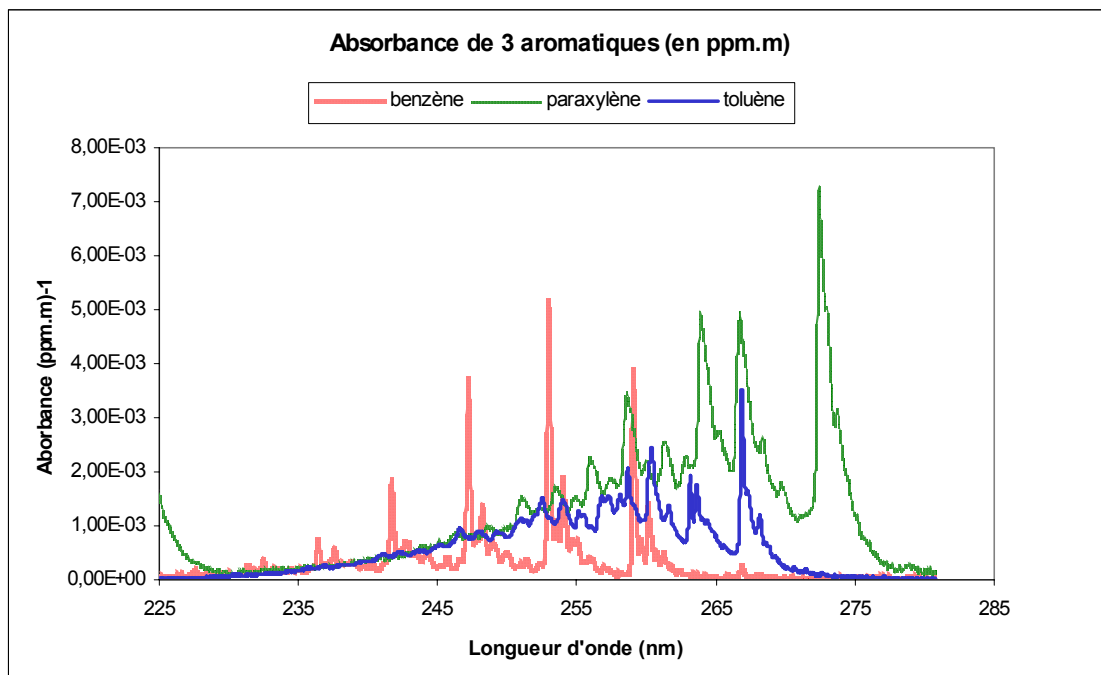


Figure 23: Spectres UV pour le toluène, le benzène et le paraxylène [Vulcanescu, 1998]

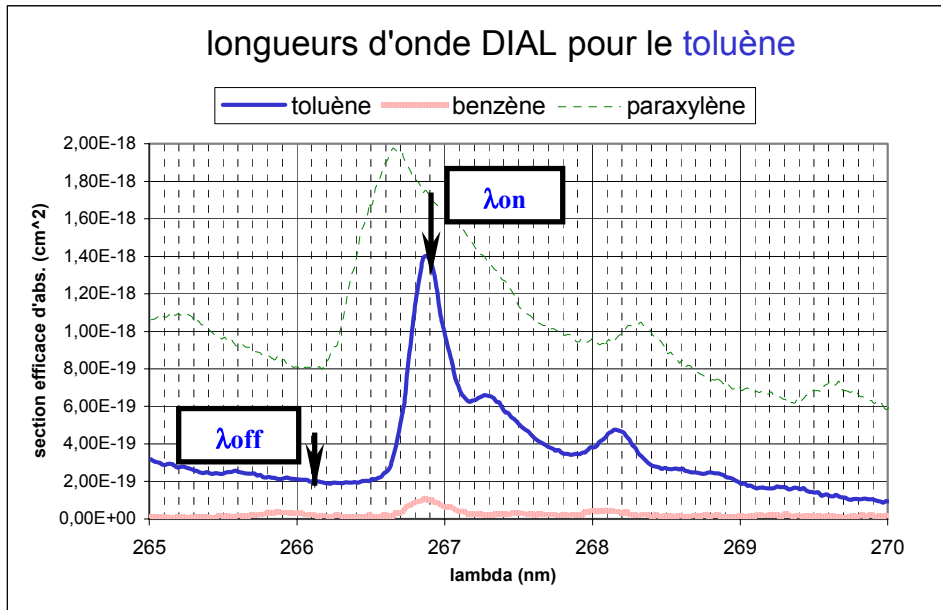


Figure 24: Choix des longueurs d'onde DIAL pour la détection du toluène par LIDAR

Le meilleur choix de couple de longueurs d'onde DIAL pour le toluène est:

$$\lambda_{ON} (C_7H_8) = 266,9\text{nm} \text{ et } \lambda_{OFF} (C_7H_8) = 266,1\text{nm}$$

Il se situe sur la résonance la plus marquée; les deux longueurs d'ondes sont proches du maximum de puissance du laser (triplé); l'interférence est minimisée vis à vis de ces autres facteurs de choix.

Concernant les longueurs d'onde du benzène, ELIGHT avait effectué un premier choix, avec une valeur de la section efficace inexacte pour λ_{ON} . Sur la base d'un spectre d'absorption plus récent et plus précis [Vulcanescu, 1998], nous avons modifié le choix du couple DIAL.

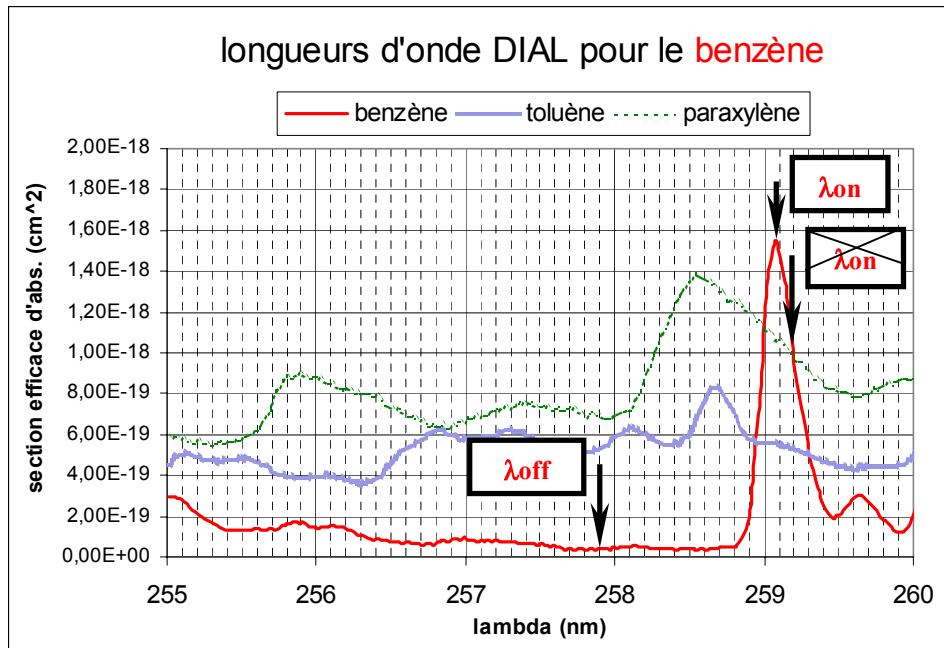


Figure 25: Choix des longueurs d'ondes DIAL pour la détection du benzène par LIDAR (ancien et nouveau choix)

L'ancien couple DIAL choisi par ELIGHT était:

$$\lambda_{ON} = 259,2\text{nm et } \lambda_{OFF} = 257,9\text{nm}$$

D'après la Figure 25, nous avons choisi le nouveau couple DIAL:

$$\lambda_{ON} (\text{C}_6\text{H}_6) = 259,1\text{nm et } \lambda_{OFF} (\text{C}_6\text{H}_6) = 257,9\text{nm}$$

Pendant, ce changement n'a eu lieu que lors des évaluations du LIDAR sur la mesure du benzène en septembre 2000 (cf. chapitre 3). C'est pourquoi toutes les mesures d'interférence effectuées avant cette date sont erronées.

Remarque: Nous notons ici qu'il y a une interférence avec le paraxylène, qui est souvent présent en même temps que ces deux hydrocarbures. En air ambiant, il sera donc nécessaire d'effectuer une mesure du paraxylène, en se calant par exemple sur les longueurs d'onde:

$$\lambda_{ON} (\text{C}_8\text{H}_{10}) = 272,35\text{nm et } \lambda_{OFF} (\text{C}_8\text{H}_{10}) = 271,8\text{nm}$$

où l'interférence est minimum (cf. Figure 23).

L'étude des interférences avec les nombreux autres hydrocarbures possédant également un spectre d'absorption marqué dans cette région de l'U.V. devra être faite [Etzkorn, 1999].

2.3.5. Tableau des interférences entre les différents polluants mesurés

Les tableaux suivants indiquent les valeurs des sections efficaces et celles des coefficients d'interférence théoriques entre les 5 polluants mesurés par le LIDAR 510M:

	gaz	NO2	SO2	ozone	toluène	benzène
	Mmol (g/mol)	46	64,1	48	92,1	78,1
	lambda [nm]	section efficace sigma (x10 ¹⁹ cm ²)				
lamda ON	398,3	6,85	-	-	-	-
lamda OFF	397	5,75	-	-	-	-
NO2	delta sigma	1,1				
lambda ON	286,9	-	10,25	20,5	-	-
lambda OFF	286,3	-	6,2	21,9	-	-
SO2	delta sigma		4,05	-1,4		
lambda ON	282,4	-	6,5	32	-	-
lambda OFF	286,3	-	6,2	21,9	-	-
ozone	delta sigma		0,3	10,1		
lambda ON	266,9	-	5,3	89	13,9	1
lambda OFF	266,1	-	4,6	94	2	0,25
toluène	delta sigma		0,7	-5	11,9	0,75
lambda ON	259,1	-	2,4	112	5,5	15,5
lambda OFF	257,9	-	1,85	111,5	5,3	0,4
benzène	delta sigma		0,55	0,5	0,2	15,1

Tableau 1: Sections efficaces (σ en $\text{cm}^2 \times 10^{19}$) des 5 polluants mesurés par le LIDAR 510M, pour toutes les longueurs d'onde DIAL utilisées.

	gaz	NO2	SO2	ozone	toluène	benzène
	Mmol (g/mol)	46	64,1	48	92,1	78,1
	lambda [nm]	coeff. d'absorption $K=N_0 \cdot \sigma$ [cm ⁻¹ .atm ⁻¹] ($N_0=2,69 \cdot 10^{19}$ cm ⁻³)				
lamda ON	398,3	18,4	-	-	-	-
lamda OFF	397	15,5	-	-	-	-
NO2	delta Kappa	3,0				
lambda ON	286,9	-	27,6	55,1	-	-
lambda OFF	286,3	-	16,7	58,9	-	-
SO2	delta Kappa		10,9	-3,8		
lambda ON	282,4	-	17,5	86,1	-	-
lambda OFF	286,3	-	16,7	58,9	-	-
ozone	delta Kappa		0,8	27,2		
lambda ON	266,9	-	14,3	239,4	37,4	2,7
lambda OFF	266,1	-	12,4	252,9	5,4	0,7
toluène	delta Kappa		1,9	-13,5	32,0	2,0
lambda ON	259,1	-	6,5	301,3	14,8	41,7
lambda OFF	257,9	-	5,0	299,9	14,3	1,1
benzène	delta Kappa		1,5	1,3	0,5	40,6

Tableau 2: Coefficients d'absorption ($K=N_0 \cdot \sigma$ en cm⁻¹) des 5 polluants mesurés par le LIDAR 510M, pour toutes les longueurs d'onde DIAL utilisées.

gaz interférent	gaz mesuré interférences	NO2	SO2	ozone [ppb]	toluène	benzène
NO2		100%	0%	0%	0%	0%
SO2		0%	100%	3%	6%	4%
ozone		0%	-35%	100%	-42%	3%
toluène	[ppb]	0%	0%	0%	100%	1%
benzène		0%	0%	0%	6%	100%

Tableau 3: Coefficients d'interférence théorique pour des mesures en ppb, selon les longueurs d'onde DIAL utilisées dans le LIDAR 510M

gaz interférent	gaz mesuré interférences	NO2	SO2	ozone [µg/m3]	toluène	benzène
NO2		100%	0%	0%	0%	0%
SO2		0%	100%	2%	8%	4%
ozone		0%	-46%	100%	-81%	5%
toluène	[µg/m3]	0%	0%	0%	100%	1%
benzène		0%	0%	0%	7%	100%

Tableau 4: Coefficients d'interférence théorique pour des mesures en µg.m³, selon les longueurs d'onde DIAL utilisées dans le LIDAR 510M

Les interférences les plus importantes ont lieu avec l'ozone, dû à son large spectre d'absorption. Ce polluant étant présent tout au long de l'année dans l'atmosphère, et en concentrations relativement élevées en été, il est souvent nécessaire d'effectuer des mesures préalables d'ozone pour connaître la véritable concentration en SO₂, en toluène ou en benzène.

2.4. Cellules de calibrage pour l'évaluation du LIDAR

Depuis le début de la collaboration entre l'INERIS, le LASIM et la société ELIGHT, tous trois ont réfléchi au moyen d'évaluer les caractéristiques du système LIDAR. La méthode retenue fait appel à des cellules de calibrage. La première cellule est alimentée en dynamique par un gaz de référence, de concentration connue et reproductible, et la seconde en air de "zéro". Le faisceau, ayant traversé

l'une ou l'autre cellule, est donc émis dans l'atmosphère avec une puissance déjà réduite en fonction de la concentration dans la cellule. Le rayonnement rétrodiffusé est ensuite analysé. Le ratio entre les mesures DIAL après le passage des faisceaux dans la cellule pleine, puis dans la cellule vide, permet d'obtenir la concentration en gaz dans la cellule, en supposant que l'atmosphère reste stable et homogène

Cette méthode est décrite en détail dans le prochain chapitre, et nous présentons dans ce chapitre-ci, consacré à la présentation des caractéristiques générales et techniques du LIDAR 510M, le changement de configuration qui a eu lieu pour l'introduction de ces cellules dans le chemin optique.

Le premier emplacement a été choisi dans le chemin d'extension du diamètre du laser avec le télescope, entre le miroir de déviation et le miroir hors-axe parabolique comme le montre la figure suivante:

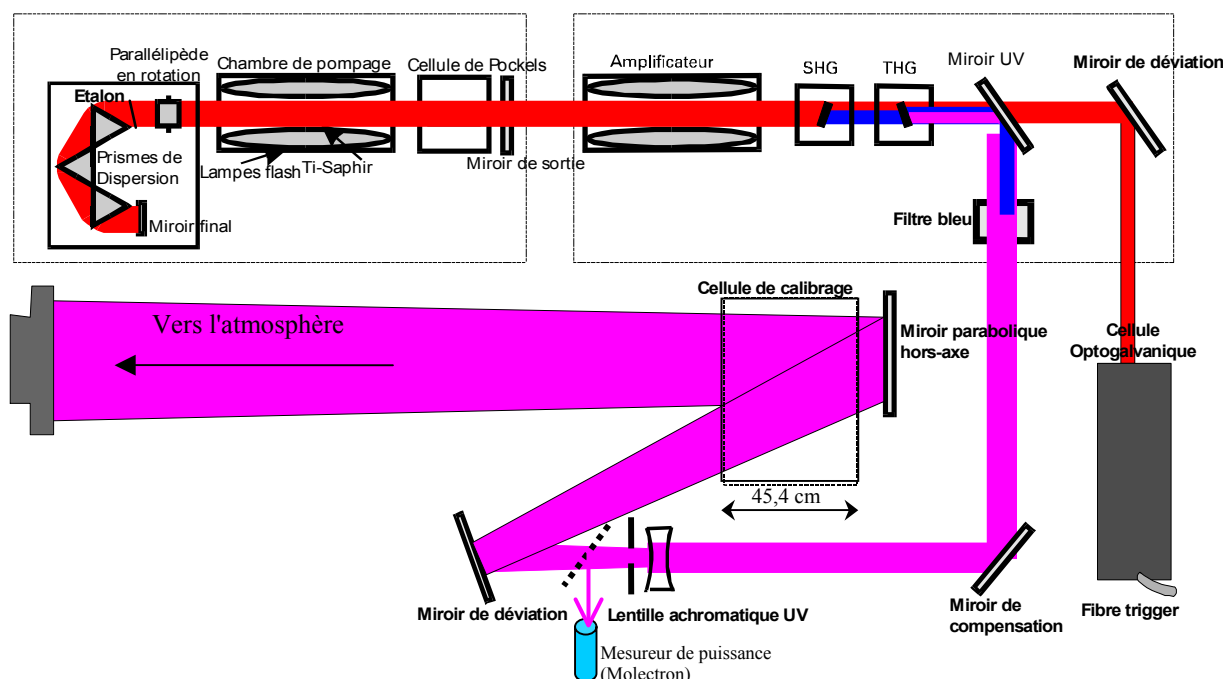


Figure 26: schéma de la première configuration pour les cellules de calibration (2 passages du laser dans la cellule 0,454m)

Les cellules mesuraient 0.454 m, et le laser arrivait sur la première face avec un angle de 6.9° pour repartir perpendiculairement aux faces d'entrée et sortie de la cellule, de sorte que l'absorption due à la présence de gaz s'effectuait finalement sur 0.911m.

Avec cette configuration, lors de l'évaluation du LIDAR sur la mesure du NO_2 (cf. chapitre 3), nous avons rencontré des difficultés d'alignement, et des problèmes de mesures qui pouvaient être reliés à un décalage plus ou moins important entre la direction des faisceau émis dans l'atmosphère pour les deux longueurs d'onde DIAL lors du changement de cellules.

Cette erreur d'alignement pouvait entraîner une erreur systématique importante sur la mesure de la concentration, notamment sur de grandes distances d'intégration (typiquement 1km).

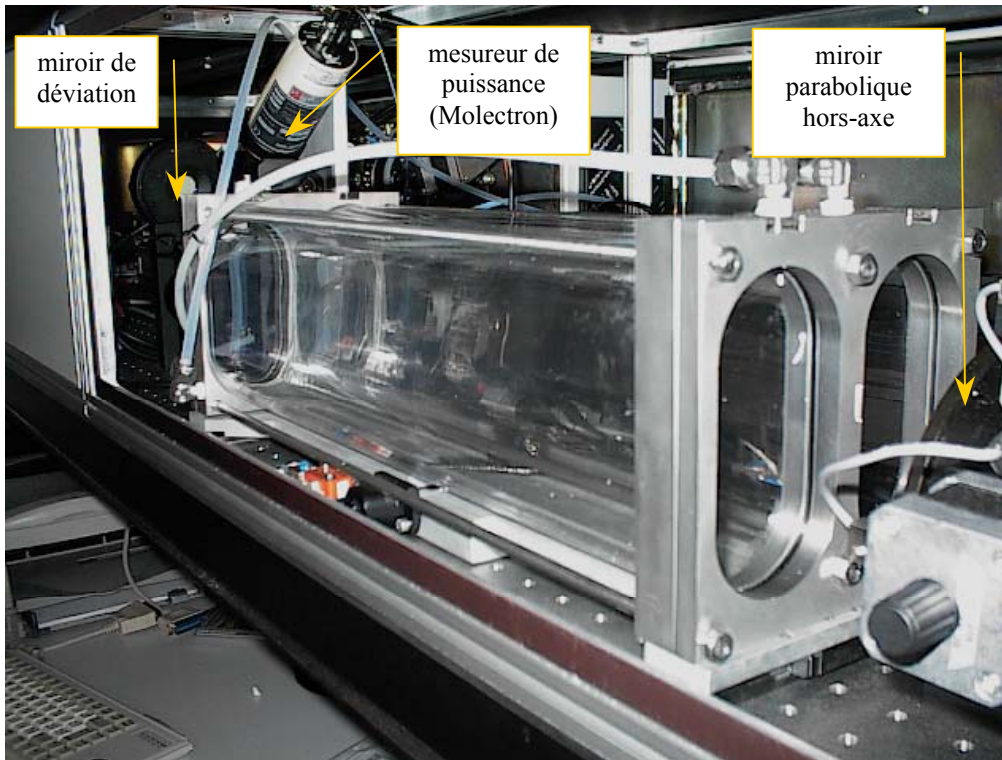


Figure 27: Anciennes cellules de calibration (double passage et montage superposé)

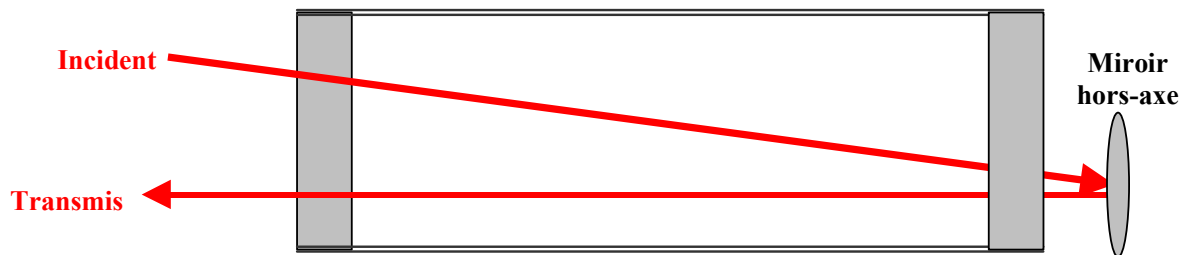


Figure 28: Trajet du faisceau laser dans la première configuration de la cellule de calibration

Les raisons exactes de ce problème d'alignement, en discussion avec le constructeur ELIGHT, n'ont pas été réellement trouvées, mais nous avons décidé de changer la configuration pour les autres évaluations (ozone, toluène et benzène, cf. chapitre 3), en intercalant les cellules un peu plus loin sur le trajet optique, comme présenté sur la figure suivante:

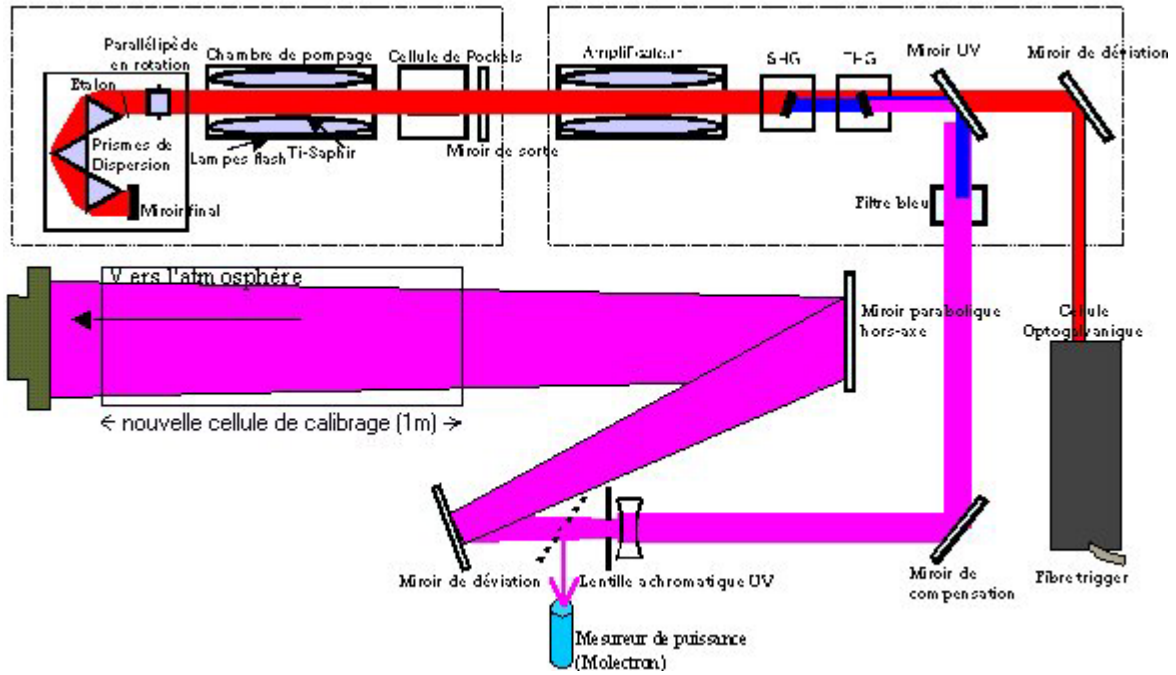


Figure 29: schéma de la nouvelle configuration pour les cellules de calibration (un seul passage du laser dans la cellule de 1m)

Pour conserver une longueur optique d'absorption équivalente et un volume suffisant, les cellules mesurent maintenant 1m.

Chaque cellule est montée sur un barillet (carrousel) comprenant 3 positions (voir photo Figure 30) :

- la cellule remplie du polluant gazeux à détecter, selon différentes concentrations, afin d'effectuer les tests de linéarité, dite cellule pleine
- la cellule remplie d'air de zéro, dite cellule vide
- sans cellule pour les mesures à l'atmosphère, permettant d'envoyer la puissance maximum du laser, et de s'acquitter de tout problème d'alignement lié aux cellules.

Cette configuration (montage en barillet) permet également d'effectuer le passage d'une cellule à l'autre tout en gardant les faces de ces dernières dans un plan parfaitement perpendiculaire au trajet du laser, limitant ainsi un changement d'angle entre les deux cellules pouvant conduire aux problèmes d'alignement rencontré précédemment.



Figure 30: Nouvelles cellules de calibration (passage unique, montage en Barillet)

Nous n'avons plus constaté de problèmes d'alignement ou d'interférence avec cette nouvelle configuration.

3. Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter de manière assez complète le LIDAR, la technique DIAL, et quelques exemples de l'intérêt d'un tel système.

Nous avons vu que du choix des longueurs d'onde DIAL dépendait l'interférence des mesures entre tous les polluants.

Nous avons également approfondi le principe de fonctionnement d'un LIDAR en décrivant les caractéristiques du LIDAR ELIGHT 510M, dont nous présentons les résultats d'évaluation effectuées à l'INERIS, avec cellules de calibration au prochain chapitre.

C'est la première fois qu'un système LIDAR est évalué en détail par une instance d'évaluation légale, en France, et mis à part quelques travaux en Allemagne, dans le monde.

Au chapitre 5, nous reviendrons sur d'autres techniques LIDAR pour détecter les aérosols. Ce chapitre présentera également la validation de mesures LIDAR en air ambiant, ainsi que l'utilisation conjointe de mesures LIDAR et des capteurs de réseaux de surveillance de la qualité de l'air, pour valider une modélisation photochimique de l'atmosphère.

4. Références

- Ancellet G. and F. Ravetta, "Compact Airborne Lidar for tropospheric ozone: description and field measurements", *Appl.Opt.*, 37, (24), pp.5509-5521 (1998).
- Ansmann A., I. Mattis, H. Jäger and U. Wandinger, "Stratospheric aerosol monitoring with LIDAR: conventional backscatter vs Raman Lidar observations of Pinatubo aerosols", *Contr.Atmos.Phys.*, 71, (2), pp.213-222 (1998).
- Benett M., "The effect of plume intermittency upon Differential Absorption Lidar measurements", *Atm.Env.*, 32, (14-15), pp.2423-2427 (1998).
- Beniston M., J.P. Wolf, M. Beniston-Rebetez, H.J. Kölsch, P. Rairoux and L. Wöste, "Use of Lidar Measurements and Numerical Models in Air Pollution Research", *J.Geophys.Res.*, 95, (D7), pp.9879-9894 (1990).
- Bissonnette L. R., "Multiple-scattering lidar equation", *Applied Optics*, 35, (33), pp.6449-6465 (1996).
- Boers R. and E.W. Eloranta, "LIDAR measurements of the atmospheric entrainment zone & potential temperature jump across the top of the mixed layer", *Boundary-Layer Meteorol.*, 34, pp.357-375 (1986).
- Brassington D.J., "SO₂ absorption cross-section measurements from 290 to 313nm", *Appl. Opt.*, 20, pp.3774-3779 (1981).
- Burrows & al., "Temperature-dependent absorption cross sections of O₃ from 240-790 nm recorded with GOME FM grating spectrometer", *JQRST*, 61, pp.509-517 (1999).
- Del-Guasta M. et al., "LIDAR observation of spherical particles at -65° cold cirrus observed above Sodankyla (Finland) during S.E.S.A.M.E", *J. Aerosol Sci*, 29, (3), pp.357-374 (1998).
- Dobrinski et al., "Remote measurement of turbulent wind spectra by heterodyne Doppler LIDAR technique", *J. Appl. Meteor.*, 39, pp.2234-2451 (2000).
- Etzkorn et al., "Gas-phase absorption cross section of 24 monocyclic aromatic hydrocarbons in the UV and IR spectral ranges", *Atm. Env.*, 33, pp.525-540 (1999).
- Flamant C., J. Pelon, P.H. Flamant and P. Durand, "LIDAR determination of the entrainment zone thickness at the top of the unstable marine atmospheric boundary-layer", *Boundary-Layer Meteorol.*, 83, pp.247-284 (1997).
- Flamant P. H., S. Elouragini and J. Pelon, "Mesure du contenu en eau nuageuse et du rayon effectif des gouttelettes par télédétection optique active (lidar)", *C. R. Acad. Sc. Paris*, 323, (Série II a), pp.563-568 (1996).
- Fochesatto J., Importance de la couche limite atmosphérique pour la qualité de l'air: étude de la transition nocturne-diurne et de la réponse aux forçages météorologiques de moyennes et grandes échelles, thèse de Physique, Univ. P. & M. Curie / Ecole Polytechnique (LMD) , Palaiseau -n°40-99, (1999)
- Frejafon E., *Spectroscopie optique et mesure par LIDAR d'aérosols atmosphériques*, thèse de Physique, Univ. C. Bernard Lyon 1 -n°40-99, (1999)
- Frejafon E. et al., "Laser applications for atmospheric pollution monitoring", *Eur.Phys.Jour. D*, 4, pp.231-238 (1998).

- Frejafon E., J. Kasparian, P. Rambaldi, B. Vezin, J. Yu and J. P. Wolf, "Three dimensional analysis of urban aerosols by use of a combined LIDAR, scanning electron microscopy and X-ray microanalysis", *App.Opt.*, 37, (12), pp.2231-2237 (**1998**).
- Frejafon E. et al., Evaluation of a photochemical model by use of LIDAR technique, (Proceeding : **2000**)
- Godet Y., A. Thomasson, M. Nominé and T. Ménard, "*Etudes relatives aux analyseurs à long parcours optiques: LIDAR*", rapport INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques) - Loi sur l'Air - Convention 13/98, Verneuil-en-Hallate (**1999**)
- Harms J., W. Lahmann and C. Weitkamp, "*Geometrical compression of LIDAR return signal*", *Appl. Opt.*, 17, pp.1131-1135 (**1978**).
- Holmen B.A., W.E. Eichinger and R.G. Flocchini, "*Application of elastic LIDAR to PM10 emissions from agricultural nonpoint sources*", *Env. Sci. Technol.*, 32, pp.3068-3076 (**1998**).
- Hooper W.P. and E. Eloranta, "LIDAR measurements of wind in the PBL: the method, accuracy and results from joint measurements with radiosonde and kytoon", *J.Climate Appl. Meteorol.*, 25, pp.990-1001 (**1986**).
- Kasparian J. et al., "Characterization of urban aerosols using SEM-microscopy, X-ray analysis and Lidar measurements", *Atm.Env.*, 32, (17), pp.2957-2967 (**1998**).
- Kavaya M.J. and R.T. Menzies, "LIDAR aerosol backscatter measurements: systematic, modelling and calibration error considerations", *Appl. Opt.*, 24, (21), pp.3444-3453 (**1985**).
- Kölsch H.J, P. Rairoux, J.P Wolf and L. Wöste, "*Simultaneous NO and NO2 DIAL measurements using BBO crystals*", *Appl.Opt.*, 28, (11), pp.2052-2056 (**1989**).
- Kölsch H.J, P. Rairoux, J.P Wolf and L. Wöste, "Comparative study of Nitric Oxide immission in the cities of Lyon, Geneva and Stuttgart, using a mobile Differential Absorption LIDAR system", *Appl.Phys. B*, 54, pp.89-94 (**1992**).
- Lehmann S., V. Wulfmeyer and J. Bösenberg, "*Time-dependent attenuator for dynamic range reduction of Lidar signal*", *Appl.Opt.*, 36, (15), pp.3469-3474 (**1997**).
- Megie G.J., G. Ancellet and J. Pelon, "*LIDAR measurements of ozone vertical profiles*", *Appl.Opt.*, 24, (21), pp.3454-3463 (**1985**).
- Ménard T., Y. Godet, M. Nomine, D. Weidauer and J.P. Wolf, *Essais d'évaluation du LIDAR 510M*, (Proceeding : 11th World Clean Air and Environment Congress, Durban vol4 - session 10A-4, **1998**)
- Ménard T. et al., *Campagne de mesure de l'ozone a l'aide d'un LIDAR*, (Proceeding : First International Symposium "L'Air de nos villes: l'affaire de tous", Paris **2000**)
- Ménard T., Y. Godet, E. Vindimien and M. Nominé, "*Préévaluation du LIDAR 510M commercialisé par ELIGHT GmbH*", rapport INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques) - BCRD Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement - Convention 99-106, Verneuil-en-Hallate (**1996**)
- Ménard T. et al., "*Calibrage et évaluation de systèmes LIDAR*", *Poll.Atm.* (oct-déc) pp.105-119 (**1998**).
- Menut L., C. Flamant, J. Pelon and P.H. Flamant, "*Urban boundary layer height determination from Lidar measurements over the Paris area*", *Appl.Opt.*, 38, (6), pp.945-954 (**1999**).
- Mesures R.M., *Laser Remote Sensing* , (Wiley & Sons, New-York, **1984**).

- Mondelain D., A. Thomasson, E. Frejafon, V. Boutou, B. Vezin and J.P. Wolf, *Haze measurements at 3.5 microns using an IR-Lidar based on a KNbO₃ OPO*, (Proceeding : ILRC, Vichy IPSL, **2000**)
- Mondelain D., B. Vezin, E. Frejafon, V. Boutou, A. Thomasson and J.P. Wolf, "*Lidar infrarouge basé sur un oscillateur paramétrique optique pour la détection des aérosols*", J. Phys. IV France, 10, pp.Pr8-157 (**2000**).
- Müller M. *et al.*, *Case study on lidar-observed Ice PSC over Northern Finland*, (Proceeding : European workshop of Mesoscale processes in the stratosphere, Bad Tölz, Bavaria, Germany Air pollution research report 69 of the European Commission (1999), 175-179, **1998**)
- Rambaldi P., Développement de nouvelles sources laser accordables de l'Ultra-Violet à l'Infra-Rouge pour une application LIDAR, thèse de Physique, Univ. C. Bernard Lyon 1 -n°271-97, (**1997**)
- Rapoport W.R. and C.P. Khattak, "*Titanium Sapphire laser characteristics*", Appl. Opt., 27, pp.2677-2684 (**1988**).
- Stein B. *et al.*, "A Solid State Tunable Ozone Lidar" in *Advances in Atmospheric Remote Sensing with Lidar* (Springer Verlag, 391-394, **1996**)
- Thomasson A. *et al.*, Study of ozone smog episodes by LIDAR 3D measurements in Lyon and Paris during summer 1999, (Proceeding : ILRC, Vichy IPSL, **2000**)
- Thomasson A., M. Nominé and T. Ménard, "*Stratégie d'intégration de mesures LIDAR dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air*", rapport INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques) - BCRD Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement - Convention 99-106, Verneuil-en-Hallate (**2000**)
- Thomasson A. and J.P. Wolf, *LIDAR et techniques optiques utilisées pour l'étude de la pollution urbaine*, (Proceeding : Atelier Expérimentation et Instrumentation INSU Météo-France, Toulouse **1999**)
- Ulbricht M., P. Rairoux, J. Reif, D. Weidauer and J.P. Wolf, "Tunable diode Laser spectroscopy, LIDAR, and DIAL techniques for environmental and industrial measurements", SPIE, 2112, pp.194-200 (**1993**).
- Vandaele A.C. *et al.*, "Measurements of the NO₂ absorption cross section from 42000 cm⁻¹ to 10000 cm⁻¹ (238-1000nm) at 220K and 294K", J. Quant. Spectr. Rad. Transfer, 59, pp.171-184 (**1997**).
- Vulcanescu L., Analyse quantitative des hydrocarbures aromatiques - application à la détection du benzène à l'émission, thèse de Physique, Ecole Normale Supérieure de Cachan (**1998**)
- Weidauer D., P. Rairoux, M. Ulbricht, J.P. Wolf and L. Wöste, "Ozone, VOC, NO₂ and aerosol monitoring in urban and industrial areas using a mobile DIAL system" in *Advances in atmospheric remote sensing with LIDAR* (Springer Verlag, **1996**)
- Wolf J.P., "Optical techniques for air pollution monitoring" in ERCA book, vol3 (C. BOUTRON, Ed. de Physique, **1998**)
- Wolf J.P., UV DIAL technics for air pollution monitoring (chapter 4) , (Wiley & Sons, New-York, **2000**).
- Wolf J.P., J. Kolenda, P. Rairoux, J. Reif, M. Douard and M. Ulbricht, "*Ti:Sapphire Based Lidar Systems*" in *Laser in der Umweltmesstechnik - Laser in Remote sensing* (Springer Berlin, **1993**)
- Wolf J.P., H.J. Kölsch, P. Rairoux and L. Wöste, "Remote detection of atmospheric pollutants using DIAL techniques" in *Applied Laser Spectroscopy* (Plenum, New-York, **1990**)
- Zhao Y., R.M. Hardesty and M.J. Post, "Multibeam transmitter for signal dynamic range reduction in incoherent LIDAR systems", Appl. Opt., 31, (36), pp.7623-7632 (**1992**).

Chapitre 3 : Evaluation des caractéristiques d'un LIDAR avec une cellule de référence

- Plan du chapitre 3 -

1. INTRODUCTION	83
2. PRINCIPE DE L'EVALUATION AVEC UNE CELLULE DE REFERENCE	84
3. DEFINITIONS ET METHODES D'EVALUATION DES CARACTERISTIQUES METROLOGIQUES D'UN LIDAR	89
3.1. LINEARITE - DROITE DE CALIBRAGE	89
3.2. LIMITES DE QUANTIFICATION	89
3.3. ESSAIS DE REPRODUCTIBILITE (DERIVE)	90
3.4. PORTEE ET LIMITE OPTIMALE DE DETECTION	90
3.5. INTERFERENCES AVEC LA MESURE DES AUTRES POLLUANTS GAZEUX	91
4. RESULTATS DE L'EVALUATION POUR LA MESURE DIAL DU DIOXYDE D'AZOTE (NO₂)... 93	
4.1. ETUDE PRELIMINAIRE: PHOTODISSOCIATION - DIMERISATION DU NO ₂	93
4.1.1. <i>Schéma et principe de l'expérience</i>	95
4.1.2. <i>Résultat de l'étude</i>	96
4.1.3. <i>Conclusion de l'étude</i>	99
4.1.4. <i>Dimérisation</i>	99
4.2. EVALUATION DU LIDAR POUR LA MESURE DU NO ₂	100
4.2.1. <i>Courbe de linéarité - Calibrage</i>	100
4.2.2. <i>Limite de quantification selon la norme NF X20-300</i>	101
4.2.3. <i>Limite de quantification avec un gaz zéro dans les deux cellules</i>	102
4.2.4. <i>Limite de quantification avec $\lambda_{ON} = \lambda_{OFF}$</i>	103
4.2.5. <i>Portée du LIDAR pour le NO₂</i>	104
4.2.6. <i>Interférence du NO₂</i>	106
4.3. PROBLEMES RENCONTRES ET CONCLUSION	107
5. RESULTATS DE L'EVALUATION POUR LA MESURE DIAL DE L'OZONE (O₃)..... 108	
5.1. COURBE DE LINEARITE - CALIBRAGE	109
5.2. LIMITES DE QUANTIFICATION	111
5.2.1. <i>Selon la norme X20-300</i>	111
5.2.2. <i>Avec un gaz zéro dans les deux cellules</i>	112
5.2.3. <i>En utilisant deux fois la même longueur d'onde ($\lambda_{ON} = \lambda_{OFF}$)</i>	113
5.3. PORTEE DU LIDAR POUR L'OZONE	113
5.4. INTERFERENCE DE L'OZONE.....	115
5.5. CONCLUSION POUR L'OZONE	116
6. RESULTATS DE L'EVALUATION POUR LA MESURE DIAL DU TOLUENE (C₇H₈) 117	
6.1. COURBE DE LINEARITE - CALIBRAGE	117
6.2. LIMITES DE QUANTIFICATION	119
6.2.1. <i>Selon la norme X20-300</i>	119
6.2.2. <i>Avec un gaz de zéro dans les deux cellules</i>	120
6.2.3. <i>En utilisant deux fois la même longueur d'onde ($\lambda_{ON} = \lambda_{OFF}$)</i>	121
6.3. PORTEE DU LIDAR POUR LE TOLUENE.....	122
6.4. INTERFERENCE DU TOLUENE	123
6.5. ESSAIS DE REPRODUCTIBILITE	123
6.6. CONCLUSION POUR LE TOLUENE.....	124

7. RESULTATS DE L'EVALUATION POUR LA MESURE DIAL DU BENZENE (C₆H₆)	125
7.1. COURBE DE LINEARITE - CALIBRAGE	125
7.2. LIMITES DE QUANTIFICATION	127
7.2.1. <i>Selon la norme X20-300</i>	127
7.2.2. <i>Avec un gaz de zéro dans les deux cellules</i>	128
7.2.3. <i>En utilisant deux fois la même longueur d'onde ($\lambda_{ON} = \lambda_{OFF}$)</i>	128
7.3. PORTEE DU LIDAR POUR LE BENZENE	129
7.4. CONCLUSION POUR LE BENZENE	129
8. RECAPITULATIF ET CONCLUSION	130
9. REFERENCES	131

1. Introduction

L'évaluation d'un appareil de mesure consiste à déterminer ses caractéristiques métrologiques, comme :

- le temps de réponse
- la linéarité et la droite de calibrage
- les limites de décision, de détection et de quantification
- la dérive
- la sensibilité aux interférents physiques et chimiques

Il existe des normes qui définissent la façon dont on doit opérer pour déterminer toutes ces caractéristiques. En France, les appareils de surveillance de la pollution atmosphérique sont évalués selon la norme AFNOR NF X20-300.

De nombreux types d'analyseurs ponctuels ont ainsi été évalués à l'INERIS dans le cadre du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA). L'intérêt s'est ensuite porté sur l'évaluation des systèmes de mesure à long trajet optique tels que le DOAS et le LIDAR [Ménard, 1998 ; Ménard, 1998]. Au début, leur évaluation dans l'esprit de la norme X20-300 a posé quelques problèmes méthodologiques car dans le cas des systèmes optiques qui travaillent à l'air libre, il n'est pas trivial d'utiliser un gaz de référence d'une manière directe sur tout le chemin optique: cela ferait appel à des cellules très longues dans lesquelles l'homogénéité de la concentration ne serait que difficilement assurée. Une telle méthode a pourtant déjà été expérimentée, par exemple par P.WOODS et M.MILTON au "National Physical Laboratory" de Londres, en utilisant une cellule ouverte de 3m de diamètre et 10m de long, avec un flux de gaz étudié pour générer une concentration au centre aussi homogène que possible [Milton, 1995]. La technique est tout de même très lourde à mettre en œuvre, et reste très sensible aux influences extérieures (vents, variations de pression et température,...).

En Allemagne et aux Etats-Unis, certains analyseurs optiques tels que le DOAS ont déjà été certifiés, de sorte qu'il est possible de les utiliser comme référence. Mais en France, ces méthodes comparatives ne sont pas conformes à la norme X20-300, qui stipule l'utilisation de gaz de référence pour déterminer les caractéristiques de l'appareil.

2. Principe de l'évaluation avec une cellule de référence

La méthode qui a été retenue depuis 1996 [Ménard, 1996] et que nous présentons ici consiste à utiliser une cellule de référence courte, placée sur le chemin optique de l'appareil, et dans laquelle la concentration est beaucoup plus élevée que dans l'atmosphère. En effet, nous avons déjà remarqué au chapitre précédent que pour tous les appareils utilisant l'absorption différentielle basée sur la loi de Beer-Lambert, seul intervenait (pour une transition moléculaire donnée) le produit "concentration mesurée x longueur d'intégration". Ainsi, il est équivalent de mesurer une concentration de 1 ppm homogène sur une distance de 1m, ou 1ppb (1000 fois moins) répartie de façon homogène sur 1km.

Concrètement, pour déterminer la concentration de référence dans la cellule, on compare une mesure avec la cellule remplie du gaz de référence, et une mesure avec la même cellule remplie de gaz de zéro. Cette méthode permet de faire varier à volonté la concentration du gaz de référence et donc de déterminer toutes les caractéristiques métrologiques de l'appareil [Ulbricht, 1993 ; Ménard, 1996 ; Godet, 1998 ; Ménard, 1998 ; Ménard, 1998 ; Weidauer, 1998 ; Godet, 1999]. C'est la procédure qui est appliquée par l'INERIS en France pour les DOAS et le LIDAR, et qui est également préconisée (à quelques nuances près) par EPA¹ aux Etats-Unis pour les FTIR, et VDI/DIN¹ [VDI-DIN, 1997] en Allemagne pour les DOAS.

Dans le cas du LIDAR, la méthode doit être adaptée. En effet, le LIDAR fournit des mesures résolues spatialement, et l'on ne peut pas placer la cellule de référence n'importe où le long du trajet optique: les réflexions sur les fenêtres d'entrée et de sortie de la cellule génèreraient un signal retour de près de 6 ordres de grandeur supérieur à la rétrodiffusion de l'atmosphère. Il serait donc inutile d'essayer de mesurer une concentration dans un tel pic! C'est pourquoi la cellule est placée sur le chemin optique, mais avant que le signal ne soit envoyé dans l'atmosphère (Figure 1):

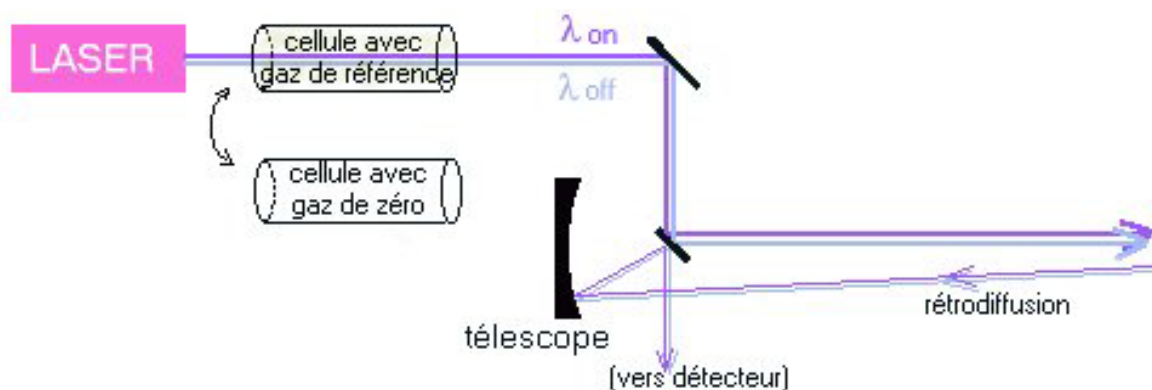


Figure 1: schéma de l'emplacement de la cellule de référence sur le trajet optique pour l'évaluation des caractéristiques du LIDAR.

Ainsi, le signal envoyé dans l'atmosphère est un signal déjà absorbé. Nous pouvons traduire cela mathématiquement :

Soient $I_0(\lambda_{ON})$ l'intensité du laser avant la cellule pour la longueur d'onde λ_{ON} et de même $I_0(\lambda_{OFF})$ pour λ_{OFF} (ces intensités n'étant pas forcément égales).

¹ EPA= Environmental Protection Agency

Soient $I_1(\lambda_{ON})$ l'intensité du laser après la cellule non remplie pour la longueur d'onde λ_{ON} et de même $I_1(\lambda_{OFF})$ pour λ_{OFF} .

Le rapport I_1/I_0 représente donc l'absorption subit par le laser uniquement sur les faces de la cellule (Rmq: ce rapport est le même, quelle que soit la longueur d'onde considérée puisqu'elles sont très proches l'une de l'autre).

Considérons maintenant la même cellule remplie d'une certaine concentration N_0 en gaz de référence.

Après la cellule, l'intensité du laser qui part dans l'atmosphère s'écrit donc:

$$I_1(\lambda_{ON}).\exp(- N_0.\sigma(\lambda_{ON}).L) \quad \text{pour } \lambda_{ON}$$

$$I_1(\lambda_{OFF}).\exp(- N_0.\sigma(\lambda_{OFF}).L) \quad \text{pour } \lambda_{OFF}$$

où σ est la section efficace du gaz référent, et L la longueur de la cellule

Ainsi, en faisant une mesure DIAL avec la cellule de référence, le rapport des signaux rétrodiffusés vaut (cf. chapitre 2) :

$$\text{Eq. 1} \quad \frac{I(R, \lambda_{OFF})}{I(R, \lambda_{ON})} = \chi \cdot \exp\left\{2 \int_0^R \left(\alpha_A(R', \lambda_{ON}) - \alpha_A(R', \lambda_{OFF}) \right) dR' \right\}$$

$$\text{où} \quad \chi = \frac{I_1(\lambda_{OFF}).\exp(- N_0.\sigma(\lambda_{OFF}).L).\zeta(\lambda_{OFF})}{I_1(\lambda_{ON}).\exp(- N_0.\sigma(\lambda_{ON}).L).\zeta(\lambda_{ON})}$$

Mais :

Acceptons l'hypothèse $\zeta(\lambda_{OFF}) = \zeta(\lambda_{ON})$ qui signifie que l'alignement optique est le même pour les 2 longueurs d'onde (nous verrons par la suite ce qu'il peut se passer si cette hypothèse n'est pas vérifiée).

$$\text{D'autre part : } \frac{I_1(\lambda_{OFF})}{I_1(\lambda_{ON})} = \frac{I_0(\lambda_{OFF})}{I_0(\lambda_{ON})} \quad (\text{cf. remarque plus haut})$$

$$\text{Et : } \alpha_A(R', \lambda_{ON}) - \alpha_A(R', \lambda_{OFF}) = N(R') \cdot \Delta\sigma \quad \text{avec} \quad \Delta\sigma = \sigma(\lambda_{ON}) - \sigma(\lambda_{OFF})$$

où $N(R')$ est la concentration du gaz de référence mesurée dans l'atmosphère à la distance R' .

On a ainsi:

$$\text{Eq. 2} \quad \frac{I(R, \lambda_{OFF})}{I(R, \lambda_{ON})} = \frac{I_0(\lambda_{OFF})}{I_0(\lambda_{ON})} \exp(N_0 \cdot \Delta\sigma \cdot L) \cdot \exp\left\{2 \int_0^R \left(N(R') \cdot \Delta\sigma \right) dR' \right\}$$

ET DONC:

si les 2 longueurs d'onde sont émises à la même puissance (i.e. $I_0(\lambda_{ON}) = I_0(\lambda_{OFF})$)

et s'il n'y a pas du tout de gaz de référence dans l'atmosphère (i.e. $N(R') = 0, \forall R'$)

alors la concentration du gaz de référence se trouvant dans la cellule est donnée tout simplement par :

¹ VDI/DIN= Verein Deutscher Ingenieure - Deutsche Industrie Normer

$$N_0 = \frac{1}{\Delta\sigma.L} \cdot \ln\left(\frac{I(R, \lambda_{OFF})}{I(R, \lambda_{ON})}\right)$$

Cependant, pour éviter de se tromper si $I_0(\lambda_{ON}) \neq I_0(\lambda_{OFF})$, il est préférable de mesurer ces puissances avant la traversée de la cellule et d'en tenir compte :

$$N_0 = \frac{1}{\Delta\sigma.L} \cdot \ln\left(\frac{I(R, \lambda_{OFF}) I_0(\lambda_{ON})}{I(R, \lambda_{ON}) I_0(\lambda_{OFF})}\right)$$

D'autre part, la mesure avec la cellule vide (ou remplie de gaz de zéro) va permettre de s'affranchir du fait qu'il n'y ait ou non présence de gaz de référence le long du trajet optique dans l'atmosphère. En effet, pour cette mesure, on aura (Eq. 2 avec $N_0 = 0$):

$$\left(\frac{I(R, \lambda_{OFF})}{I(R, \lambda_{ON})}\right)_{vide} = \left(\frac{I_0(\lambda_{OFF})}{I_0(\lambda_{ON})} \cdot \exp\left\{2 \int_0^R (N(R') \cdot \Delta\sigma) dR'\right\}\right)_{vide}$$

ou ce qui revient au même :

$$\text{Eq. 3} \quad \left(\frac{I(R, \lambda_{OFF}) I_0(\lambda_{ON})}{I(R, \lambda_{ON}) I_0(\lambda_{OFF})}\right)_{vide} = \left(\exp\left\{2 \int_0^R (N(R') \cdot \Delta\sigma) dR'\right\}\right)_{vide}$$

le deuxième terme de cette équation représentant l'atténuation du signal due au gaz de référence se trouvant dans l'atmosphère.

Or, pour la mesure avec la cellule remplie de gaz de référence, on a (toujours Eq. 2) :

$$\text{Eq. 4} \quad \left(\frac{I(R, \lambda_{OFF}) I_0(\lambda_{ON})}{I(R, \lambda_{ON}) I_0(\lambda_{OFF})}\right)_{pleine} = \exp(N_0 \cdot \Delta\sigma \cdot L) \left(\exp\left\{2 \int_0^R (N(R') \cdot \Delta\sigma) dR'\right\}\right)_{pleine}$$

Si les 2 mesures sont effectuées dans des temps suffisamment courts devant les fluctuations des concentrations dans l'atmosphère, et dans d'assez bonnes conditions météorologiques (atmosphère stable), alors on peut considérer que :

$$\text{Eq. 5} \quad \left(\exp\left\{2 \int_0^R (N(R') \cdot \Delta\sigma) dR'\right\}\right)_{vide} = \left(\exp\left\{2 \int_0^R (N(R') \cdot \Delta\sigma) dR'\right\}\right)_{pleine}$$

Finalement, la concentration du gaz se trouvant dans la cellule de référence (et uniquement dans la cellule) est donnée par:

$$\text{Eq. 6} \quad N_0 = \frac{1}{\Delta\sigma.L} \cdot \ln\left(\frac{\left(\frac{I(R, \lambda_{OFF}) I_0(\lambda_{ON})}{I(R, \lambda_{ON}) I_0(\lambda_{OFF})}\right)_{pleine}}{\left(\frac{I(R, \lambda_{OFF}) I_0(\lambda_{ON})}{I(R, \lambda_{ON}) I_0(\lambda_{OFF})}\right)_{vide}}\right)$$

N.B: N_0 est encore obtenue ici en nombre de molécules par m^3 ou cm^3 (cf. chapitre 1 pour les conversions en ppm ou $\mu g.m^{-3}$)

Cette mesure de N_0 est obtenue en fonction de R, et tient donc compte des erreurs sur le signal atmosphérique, en particulier de l'erreur statistique sur laquelle se base la limite de quantification (voir plus loin).

Typiquement, la longueur L de la cellule est de l'ordre du mètre, et les concentrations du gaz dans la cellule de référence sont de l'ordre du ppm, ceci afin de se placer proche des limites de détection.

Comme préconisé par les normes NF X20-300 et VDI/DIN [VDI-DIN, 1997], l'évaluation des caractéristiques de l'instrument LIDAR que nous présentons ici ont été déterminées par la mise en œuvre de séquences répétées d'un cycle comportant :

- la mesure d'un gaz de zéro pendant la $\frac{1}{2}$ période du cycle
- la mesure d'une concentration C_i d'un gaz de référence pendant la $2^{ème}$ $\frac{1}{2}$ période

Afin d'obtenir plus de résultats avec le même nombre de mesures, on calcule les concentrations à partir des signaux enregistrés en couplant les cycles deux à deux : tous les signaux avec la cellule remplie de gaz de zéro (resp. de gaz de référence) sont enregistrés dans des fichiers portant un numéro impair (resp. pair), et la concentration est calculée selon la formule :

$$Eq. 7 \quad \rho_{Cell,n} = \frac{signe(n)}{L_{total} \cdot \Delta\sigma} \cdot \ln\left(\frac{E_n}{E_{n-1}}\right) \frac{M_{mol} \cdot 10^3}{N_A}$$

$\rho_{cell,n}$ est la concentration dans la cellule en $mg.m^{-3}$ pour la mesure "n"

avec :

n = numéro du fichier

signe(n) = +1 si n est pair , -1 si n est impair

$E_n = \left(\frac{I(R, \lambda_{OFF}) I_0(\lambda_{ON})}{I(R, \lambda_{ON}) I_0(\lambda_{OFF})} \right)_n$ pour le fichier "n" (n ↔ pleine/vide si n pair/impair)

L_{total} = longueur totale du trajet optique dans la cellule (en m)

$\Delta\sigma$ = $\sigma(\lambda_{ON}) - \sigma(\lambda_{OFF})$ (en m^2)

M_{mol} = Masse molaire du gaz de référence ($g.mol^{-1}$)

N_A = $6,022 \cdot 10^{23} mol^{-1}$ (Nombre d'Avogadro)

Ainsi, par exemple, pour 5 cycles effectués (5 mesures avec la cellule vide, 5 avec la cellule pleine), on obtient 9 résultats de mesures de la concentration dans la cellule.

conc° cellule mg/m3	no du fichier	heure hh:mm:ss	puissance lambda on	puissance lambda off	rapport signaux En	Conc° mesurée mg/m3
0	000831_0.031	15:21:08	0,532	0,383	1,0212	-
55,5	000831_0.032	15:23:20	0,53	0,363	1,059	50,6
0	000831_0.033	15:25:35	0,515	0,347	1,0114	64,1
55,5	000831_0.034	15:27:50	0,506	0,338	1,059	64,1
0	000831_0.035	15:30:00	0,478	0,32	0,9978	82,9
55,5	000831_0.036	15:32:26	0,467	0,303	1,0493	70,1
0	000831_0.037	15:34:55	0,45	0,288	0,9961	72,5
55,5	000831_0.038	15:37:16	0,45	0,284	1,0332	50,9
0	000831_0.039	15:39:27	0,452	0,281	0,9875	63
55,5	000831_0.040	15:41:38	0,431	0,265	1,038	69,5
						moyenne
						58,87
						ecart-type
						21,61

Tableau 1: exemple de 9 concentrations mesurées avec 5 cycles "cellule pleine / cellule vide"

La moyenne est calculée selon la formule :

$$\text{Eq. 8} \quad \overline{\rho_{cell}} = \frac{\ln(\overline{E_{pair}} / \overline{E_{impair}}) \cdot M_{mol} \cdot 10^3}{L_{total} \cdot \Delta\sigma \cdot N_A} \quad (\text{en mg.m}^{-3})$$

$$\text{avec } \overline{E_{pair}} = \frac{\sum E_{cell,n}}{N_{pair}}, \quad N_{pairs} \text{ étant le nombre total de fichiers pairs}$$

$$\text{et } \overline{E_{impair}} = \frac{\sum E_{cell,n}}{N_{impair}}, \quad N_{impairs} \text{ étant le nombre total de fichiers pairs}$$

et l'écart-type (déviation standard) par la formule :

$$\text{Eq. 9} \quad \text{StdDev}(\rho_{cell}) = \sqrt{\frac{\sum \rho_{cell,n}^2}{N-1} - \left(\frac{\sum \rho_{cell,n}}{N-1}\right)^2}$$

Où $N = \text{Nb total de fichiers} = N_{pair} + N_{impair}$

(l'écart-type pourra être nommé par la suite "StdDev" ou "Σ")

L'écart-type de la réponse, qui représente l'erreur sur la mesure de la concentration, dépend du point de mesure R choisi dans le signal, que l'on nommera R_0 . Plus on prend ce point éloigné, plus le rapport signal sur bruit devient mauvais (le signal rétrodiffusé décroît avec la distance), et donc moins bonne est la précision. Cet écart-type dépend aussi des caractéristiques techniques du système, mais encore plus des conditions météorologiques, du temps de moyennage et de la résolution spatiale ΔR choisie. Les normes NF X20-300 et VDI/DIN préconisent d'intégrer les signaux sur 15 minutes, avec une résolution spatiale d'1km (R_0-500m ; R_0+500m). En ce qui concerne la durée, d'une part, les conditions atmosphériques ne sont pratiquement jamais assez stables pour vérifier l'hypothèse de l'Eq. 5 sur des temps aussi longs, et d'autre part, les réponses du LIDAR sont satisfaisantes pour des mesures d'une minute où l'écart-type est plus grand seulement d'un facteur $\sqrt{15} \approx 4$. Nos mesures ont donc souvent été effectuées sur des temps plus courts et les résultats ramenés à 15 minutes calculées. Concernant la résolution spatiale, nous allons revenir sur son influence dans les prochains paragraphes (cf. § sur la portée par exemple).

3. Définitions et méthodes d'évaluation des caractéristiques métrologiques d'un LIDAR

Durant le travail de thèse rapporté ici, les caractéristiques métrologiques du LIDAR Elight 510M (cf. chapitre précédent) ont été évaluées pour 4 gaz: NO₂, Ozone, Toluène et Benzène. Pour le SO₂, les principales caractéristiques ont déjà été obtenues par l'INERIS en 1996 [Ménard, 1996 ; Ménard, 1998].

Nous ne donnons qu'une seule fois (dans ce paragraphe) la définition de ces caractéristiques et la méthode employée pour leur évaluation, puis nous présentons les résultats obtenus pour chaque gaz. Un récapitulatif de tous les résultats comparés aux données estimées par le constructeur est présenté à la fin du chapitre.

3.1. Linéarité - droite de calibrage

Compte tenu de la spécificité de l'instrument LIDAR, les essais de calibrage et de linéarité sont menés simultanément. En effet, les réglages séparés de "sensibilité" et de "zéro" n'ont pas de sens pour un tel appareil.

Définition: Il s'agit donc d'évaluer la linéarité de la réponse du système: la réponse du LIDAR (concentration mesurée) en fonction de la concentration du gaz de référence introduit dans la cellule (i.e. sur une partie du trajet optique) doit être une droite passant au plus près de l'origine et dont la pente se rapproche le plus possible de l'unité.

Méthode: Conformément à la norme NF X20-300, on génère plusieurs niveaux de concentrations (C_i) dans la cellule de référence. Parmi celles-ci figurent les deux concentrations faible et élevée servant à l'établissement de la droite de calibrage. Pour chaque concentration C_i, on effectue j mesures (X_{ij}), puis on vérifie la mesure du zéro (les 2 cellules remplies de gaz de zéro). La régression linéaire est calculée sur l'ensemble des points obtenus.

3.2. Limites de quantification

Définition: La *limite de quantification* est égale à deux fois la *limite de détection*. Cette dernière désigne la concentration minimale que l'on peut détecter avec l'appareil; elle est fonction de l'écart-type (Σ) des mesures: égale au produit de l'écart-type par le coefficient unilatéral de Student (t) correspondant à la mesure. Ce dernier est un facteur statistique, déterminé selon les tables de la loi de Student, en fonction de l'intervalle de confiance désiré (généralement 95%), et du nombre de mesures effectuées.

limite de quantification: $Q = 2 \cdot t \cdot \Sigma = 2 \times$ limite de détection

Elle s'exprime en ppb.km (ou ppm.m ou $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{km}$...).

Comme il a déjà été fait remarqué plus haut, l'écart-type des réponses LIDAR dépend du temps d'intégration, du point de mesure R₀ et de la résolution spatiale ΔR choisie. Il a donc été convenu (normes X20-300 et VDI/DIN) que les écarts-type doivent être évalués pour des mesures intégrées sur 15min, avec une résolution spatiale de 1km, et le plus proche possible de la fin de la compression géométrique (typiquement : $900\text{m} \pm 500\text{m} = 400\text{m}-1400\text{m}$).

Méthode: cette limite est déterminée de trois façons différentes. Pour chacune des méthodes, on mesure les signaux rétrodiffusés et on détermine la moyenne des résultats et l'écart-type correspondant.

Selon la norme NF X20-300

Selon cette norme, la limite de quantification est déterminée avec une faible concentration du gaz de référence dans la cellule (à la limite de la détection ...)

Avec les deux cellules remplies de gaz de zéro

Pour cette méthode, la limite de quantification est déterminée à partir de j mesures de zéro (les deux cellules remplies de gaz de zéro) et de l'écart-type correspondant.

En utilisant deux fois la même longueur d'onde ($\lambda_{ON} = \lambda_{OFF}$)

On effectue les mêmes mesures que précédemment, mais en émettant la même longueur d'onde (λ_{OFF} ou λ_{ON}) pour les deux signaux de la mesure DIAL.

Cette dernière méthode a été rajoutée car elle présente l'avantage d'être très peu sensible aux variations de concentrations atmosphériques, et elle vérifie efficacement l'alignement optique complet du

système $\left(\zeta(\lambda_{OFF}) \stackrel{?}{=} \zeta(\lambda_{ON}) \right)$.

3.3. Essais de reproductibilité (dérive)

Définition: la mesure de la *dérive* d'un appareil consiste à ne jamais l'éteindre et à observer la variation de sa mesure au cours du temps, sur une assez longue période si nécessaire (plusieurs jours). Les essais de *reproductibilité* consistent à allumer l'appareil chaque matin et l'éteindre chaque soir, et à noter les variations d'une même mesure effectuée tous les jours, dans les mêmes conditions.

Les essais de dérives n'ont jamais pu être menés conformément à la norme française pour des raisons de sécurité, car sur le site de l'INERIS, le LIDAR devait être arrêté toutes les nuits. N'ont donc pu être effectués que des essais de reproductibilité.

Méthode: chaque jour, le LIDAR est remis en route et des mesures sont effectuées pour une même concentration donnée dans la cellule de référence (généralement prise au milieu de la droite de calibrage). Les variations sont données en pourcentages.

3.4. Portée et limite optimale de détection

Méthode: pour une certaine résolution spatiale ΔR , la concentration minimum que l'on peut détecter (limite de détection) augmente au fur et à mesure que le rapport signal/bruit devient défavorable, donc que l'on "regarde" loin. Pour s'en rendre compte, il suffit de tracer la courbe de la Limite de Détection en fonction de la distance R_0 .

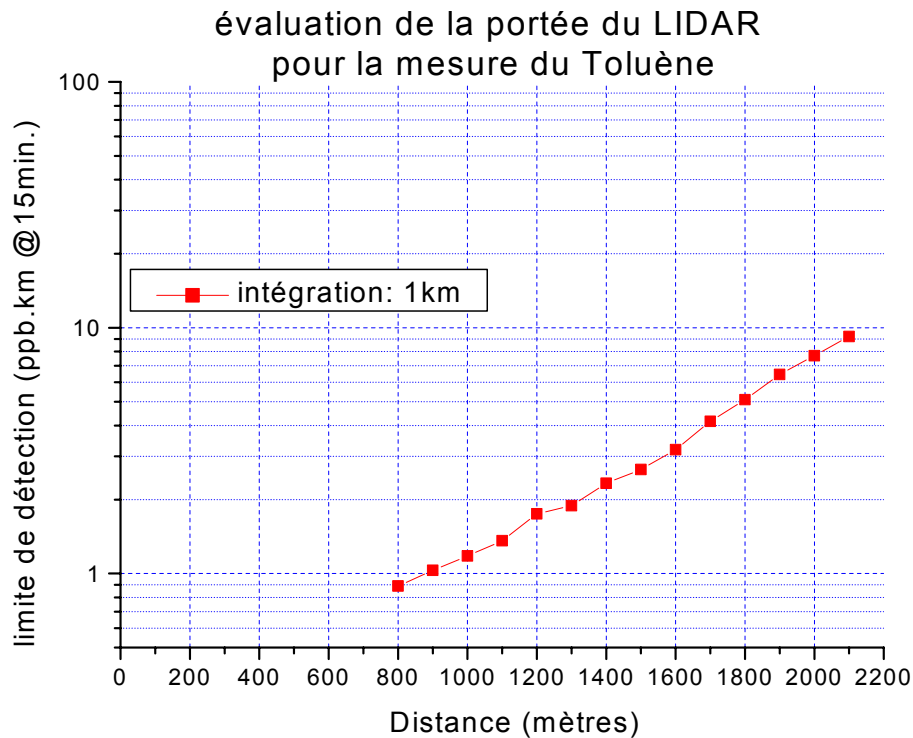


Figure 2 : exemple d'évaluation de la portée d'un LIDAR : tracé de la limite de détection en fonction de la distance (point opératoire R_0)

Définition: la *Limite Optimale de Détection* est définie comme étant le *minimum* de la courbe représentant la Limite de Détection en fonction de la distance du point opératoire R_0 servant à mesurer la concentration. Généralement, ce minimum est situé au début de la courbe. La *portée du LIDAR* est définie comme étant *la distance à partir de laquelle la Limite de Détection devient égale à 10 fois la Limite Optimum de Détection*.

Bien entendu, cela ne reste qu'une définition, et il n'est pas invalide de mesurer des concentrations au delà de cette distance. D'autre part, il est évident que cette portée dépend des conditions atmosphériques (comme nous le verrons), ainsi que de la résolution spatiale.

C'est pourquoi, pour compléter la définition de la portée, la convention VDI/DIN impose les conditions suivantes:

- Moyenne temporelle de la mesure: 15 min.
- Résolution spatiale d'intégration: 1km
- Visibilité: > 30 km
- Concentration du gaz de référence dans l'atmosphère: < $30 \mu\text{g.m}^{-3}$

3.5. Interférences avec la mesure des autres polluants gazeux

Définition: nous avons déjà défini au chapitre 2 la notion d'interférence d'un gaz sur la mesure DIAL d'un autre polluant. Nous avons également vu que ces interférences peuvent être calculées à partir des spectres d'absorption de chacun des gaz.

Méthode: l'étude des interférences avec la cellule de référence consiste à introduire une concentration connue du gaz de référence dans la cellule, et à effectuer des mesures LIDAR/DIAL pour un autre

polluant gazeux (i.e. se placer sur les longueurs d'onde DIAL de cet autre polluant). Avec le rapport de la concentration mesurée (virtuelle) sur la concentration introduite dans la cellule (gaz interférent), on vérifie si l'interférence mesurée est bien égale au coefficient théorique calculé à partir des sections efficaces (cf. chapitre 2).

Lors de nos évaluations, il était plus facile et beaucoup moins long de changer la mesure du polluant (i.e. les longueurs d'onde du LIDAR) plutôt que le gaz généré dans la cellule. A chaque fois nous avons donc utilisé notre gaz de référence G du moment comme gaz interférent pour vérifier l'interférence de ce gaz G sur la mesure des autres polluants P_i . L'interférence inverse (du polluant P_i sur la mesure de G) devant être obtenue de la même manière lors des évaluations pour les autres polluants. Malheureusement, faute de temps suffisant durant les évaluations, nous n'avons pas pu vérifier toutes les interférences possibles du LIDAR Elight 510M entre les 5 polluants qu'il peut mesurer.

Nous rappelons ici (cf. chapitre 2) les valeurs des coefficients d'interférence théoriques entre ces 5 polluants:

gaz interférent	gaz mesuré interférences	NO2	SO2	ozone [ppb]	toluène	benzène
NO2		100%	0%	0%	0%	0%
SO2		0%	100%	3%	6%	4%
ozone		0%	-35%	100%	-42%	3%
toluène	[ppb]	0%	0%	0%	100%	1%
benzène		0%	0%	0%	6%	100%

Tableau 2: Coefficients d'interférence théorique pour des mesures en ppb, selon les longueurs d'onde DIAL utilisées dans le LIDAR 510M

gaz interférent	gaz mesuré interférences	NO2	SO2	ozone [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	toluène	benzène
NO2		100%	0%	0%	0%	0%
SO2		0%	100%	2%	8%	4%
ozone		0%	-46%	100%	-81%	5%
toluène	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	0%	0%	0%	100%	1%
benzène		0%	0%	0%	7%	100%

Tableau 3: Coefficients d'interférence théorique pour des mesures en $\mu\text{g}.\text{m}^3$, selon les longueurs d'onde DIAL utilisées dans le LIDAR 510M

4. Résultats de l'évaluation pour la mesure DIAL du dioxyde d'azote (NO₂)

Cette étude s'est déroulée en deux temps:

- Une phase préliminaire, ayant pour objectif d'étudier une éventuelle photodissociation du NO₂ dans la cellule de référence par le faisceau laser UV, ainsi que la dimérisation possible {(NO₂)₂} lors de fortes concentrations dans la cellule. Ces phénomènes risquant, s'ils se produisaient de perturber les essais d'évaluation en cellule. Cette étude s'est déroulée au LASIM (69-Lyon) du 9 au 29 mars 1999.
- La deuxième partie de l'étude fut l'évaluation proprement dite du LIDAR pour la mesure du NO₂. Elle s'est déroulée à l'INERIS (60-Verneuil-en-Halatte) du 26 avril au 11 mai 1999. Nous avons pu évaluer la linéarité de la réponse du système, les limites de quantification selon les trois méthodes définies plus haut (§3.2), ainsi que la portée pour des conditions météorologiques différentes.

Ces résultats, ainsi que ceux de l'évaluation du LIDAR sur l'ozone présentée plus loin, ont fait l'objet d'un rapport, disponible à l'INERIS [Godet, 1999].

4.1. Etude préliminaire: photodissociation - dimérisation du NO₂

Cette étude a été effectuée au LASIM, avant les essais d'évaluation en cellule à l'INERIS du LIDAR Elight 510M. Il était en effet redouté, compte tenu des longueurs d'onde DIAL utilisées pour la détection du NO₂ ($\lambda_{ON} = 398,3\text{nm}$ et $\lambda_{OFF} = 397\text{nm}$; cf. chapitre 2), que la photodissociation par le faisceau laser traversant la cellule ne puisse être compensé par le renouvellement du gaz (flux circulant).

Le Tableau 4 présente le rendement quantique (Φ) de photodissociation du NO₂, en fonction de la longueur d'onde utilisée. Il représente la probabilité de photodissociation, une fois que le photon a été absorbé par la molécule de NO₂. Pour obtenir la probabilité de photodissociation total de la molécule de NO₂, il faut tenir compte de la section efficace d'absorption (σ).

Aux longueurs d'onde utilisées (entre 398nm et 399nm), cette probabilité est assez élevée (entre 76% et 87%), c'est pourquoi cette étude devait être menée.

λ (nm)	Φ	λ (nm)	Φ
< 285	1.000	396	0.922
290	0.999	397	0.870
300	0.997	398	0.820
310	0.995	399	0.760
320	0.993	400	0.695
330	0.991	401	0.635
340	0.989	402	0.560
350	0.987	403	0.485
360	0.984	404	0.425
370	0.981	405	0.350
380	0.975	410	0.130
390	0.960	420	0.018
395	0.942	424	0.000

Tableau 4: rendement quantique (Φ) de photodissociation du NO_2

La réaction qui se produit dans la cellule est :



L'Oxygène restant peut se recombiner avec une molécule voisine, dépendant du gaz de complément utilisé. De ce fait, la concentration en NO_2 diminue, et les mesures de calibration sont perturbées. Nous avons donc étudié quel gaz de complément pour le NO_2 permettrait de minimiser ce problème. Nous avons testé trois gaz: l'Air, l'Argon, et l'Azote.

4.1.1. Schéma et principe de l'expérience

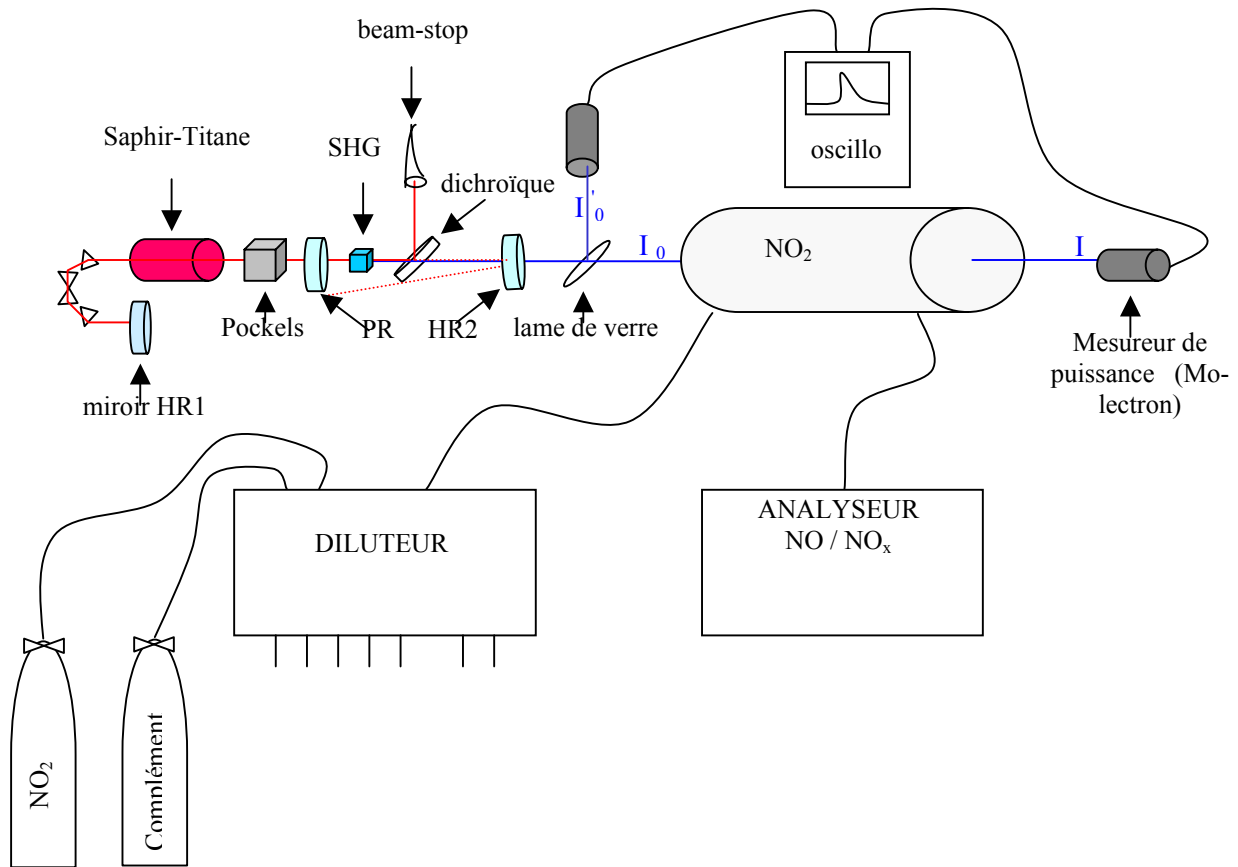


Figure 3: schéma de l'expérience pour l'étude de la photodissociation du NO_2

Saphir - Titane: barreau de Saphir dopé d'ions Titane, pompé par des lampes flash, donnant lieu à l'émission laser pulsée (large bande: 750-900 nm), semblable au laser du LIDAR Elight 510M.

Pockels: cellule de Pockels, permettant réduire la durée du pulse par mode déclenché.

SHG: (Second Harmonic Génération). Cristal de KDP pour le doublage de fréquence (à partir de l'émission initialement rouge ~ 800 nm, on obtient un laser en sécurité oculaire dans les bandes U.V. du $\text{NO}_2 \sim 400$ nm).

Dichroïque: miroir traité en surface pour rejeter la longueur d'onde fondamentale (800nm), et laisser passer celles situées autour de 400 nm (si incliné à 45°).

Miroirs HR1 et PR: miroirs hautement et partiellement réfléchissants formant la "cavité laser".

Miroir HR2: deuxième miroir de réflexion de la pompe (HR@800nm et HT@400nm)

Principe de l'expérience: une concentration connue de NO₂ (entre 0 et 340 ppm) est générée en flux continu (de 2,5 à 6 l.min⁻¹) dans une cellule et est contrôlée en sortie par un analyseur NO/NO_x. Un laser UV traverse la cellule (fenêtres en quartz) et on mesure la concentration selon la loi de Beer-Lambert.

Le laser utilisé est un Saphir:Ti (pompé par des lampes flash), ayant les mêmes caractéristiques que celui du LIDAR Elight 510M, mais sans amplificateur (puissance délivrée donc plus faible). On utilise un cristal doubleur (SHG) pour obtenir une longueur d'onde vers 400nm, proche de celles utilisées dans le LIDAR 510M pour mesurer le NO₂.

La mesure optique de la concentration repose sur la loi de Beer-Lambert (concentration supposée homogène dans la cellule):

Eq. 10
$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp\{-N_{NO_2} \cdot \sigma_{NO_2}(\lambda) \cdot L\}, \text{ avec :}$$

- $I(\lambda)$: intensité mesurée après la cellule
- $I_0(\lambda)$: intensité mesurée avant la cellule
- N_{NO_2} : concentration en NO₂ (molécules/cm³)

rappel: pour exprimer la concentration en ppm, on divise par $N_{0,STP} = 2,69 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et on multiplie par 10^6 .

- $\sigma_{NO_2}(\lambda)$: section efficace du NO₂ à la longueur d'onde λ (en cm²)

nous avons choisi la longueur d'onde du laser la plus proche possible de 400 nm pour être le plus proche possible de λ_{ON}^{Lidar} et λ_{OFF}^{Lidar} pour le NO₂ et pour être proche du maximum de puissance du laser : $\lambda = 399,4 \text{ nm} \rightarrow \sigma_{NO_2}(\lambda) = 5,95 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ (et $\Phi \cong 0,76$).

si la concentration est exprimée en ppm, on utilise: $K(\lambda) = \sigma(\lambda) \cdot N_{0,STP} = 14,875 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$

- L : longueur de la cellule (ici 99 cm)

Deux mesureurs de puissance (marque "Molelectron"), préalablement calibrés, permettent de connaître I et I_0 (cf. schéma), d'où la mesure de la concentration en NO₂ dans la cellule :

Eq. 11
$$C_{[ppm]} = \frac{-10^6}{K \cdot L} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \approx -680 \times \ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$$

La concentration souhaitée dans la cellule est obtenue en diluant une bouteille de NO₂ (concentration initiale: 748 ppm dans de l'Azote, N₂) avec un gaz de complément au moyen du diluteur à buses soniques mis au point par l'INERIS. Elle est ensuite contrôlée par un analyseur NO/NO_x (type COSMA - Topaze 2020) fonctionnant selon le principe décrit au chapitre 1.

4.1.2. Résultat de l'étude

Dans un premier temps, les concentrations mesurées au moyen du laser ont été comparées avec celles données par l'analyseur COSMA, avec un flux de gaz constant à travers la cellule. Les résultats ont été satisfaisants, malgré une incertitude importante sur la mesure optique, due aux incertitudes sur les mesures des "Molelectron" ($\Delta I/I \approx 1 \%$), à celle sur leur calibration (erreur relative d'env. 3 % sur le rapport I_0' / I_0) et à celle sur la calibration en longueur d'onde, donc sur le coefficient d'absorption

($\Delta\sigma/\sigma \sim 1-2\%$). Il y avait aussi une incertitude sur la température régnant dans la cellule, donc sur la valeur de $N_{0,STP}$ et donc sur la conversion en ppm.

D'après l'analyseur, nous avons constaté qu'il y avait peu de photodissociation (transformation $NO_2 \rightarrow NO < 3\%$), ce qui peut s'expliquer par le flux de gaz ($>2,5 \text{ l.min}^{-1}$) qui assure le renouvellement en NO_2 , et par l'assez faible puissance du laser ($\cong 1\text{mJ}$).

Mais, le Lidar 510M délivrant une puissance plus forte (5 à 8mJ), nous devons étudier les temps caractéristiques de photodissociation avec chaque gaz de complément. Une concentration assez forte a donc été générée ($[NO_2] = 243 \text{ ppm}$) dans la cellule (en attendant la stabilisation de l'analyseur), puis, cellule fermée, nous avons laissé agir le laser (à 10 Hz) tout en prenant des mesures toutes les 2'30" environ, et ce pendant 30mn. Notons qu'il était impossible de se servir de l'analyseur pendant ce temps, car celui-ci doit pomper continûment du gaz pour donner une mesure (il aurait fini par vider la cellule!). Par contre, il a été possible d'obtenir une mesure approximative de la concentration restante au bout des 30mn en reconnectant la cellule sur l'analyseur. L'expérience a été faite pour les trois gaz de complément dont nous disposions: Argon, Azote et Air. Pour l'Argon toutefois, il faut préciser qu'il y avait aussi des molécules d'Azote dans la cellule, puisque la bouteille de NO_2 en contenait (cf. plus haut).

Voici les résultats obtenus, à savoir les temps de décroissance de la concentration en NO_2 (photodissociation par le laser UV) en fonction du gaz de complément utilisé :

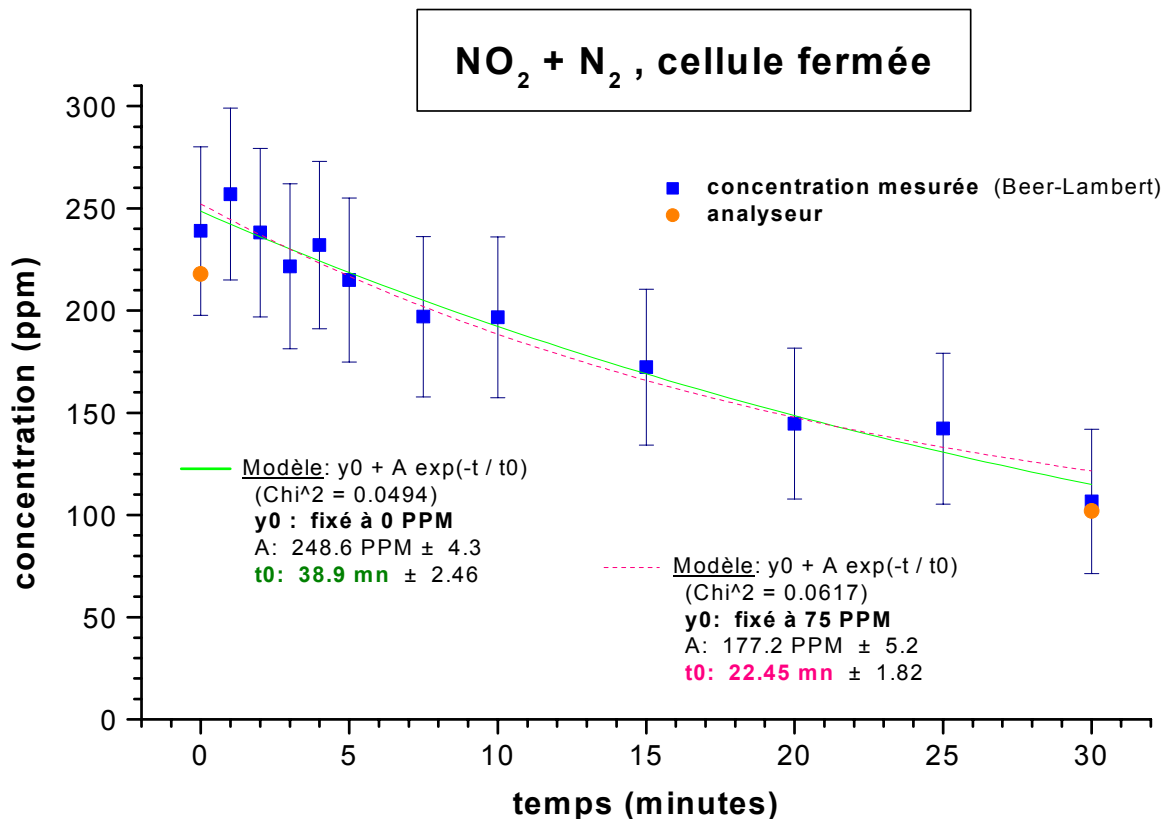


Figure 4: étude de la photodissociation du NO_2 dans le gaz de complément Azote

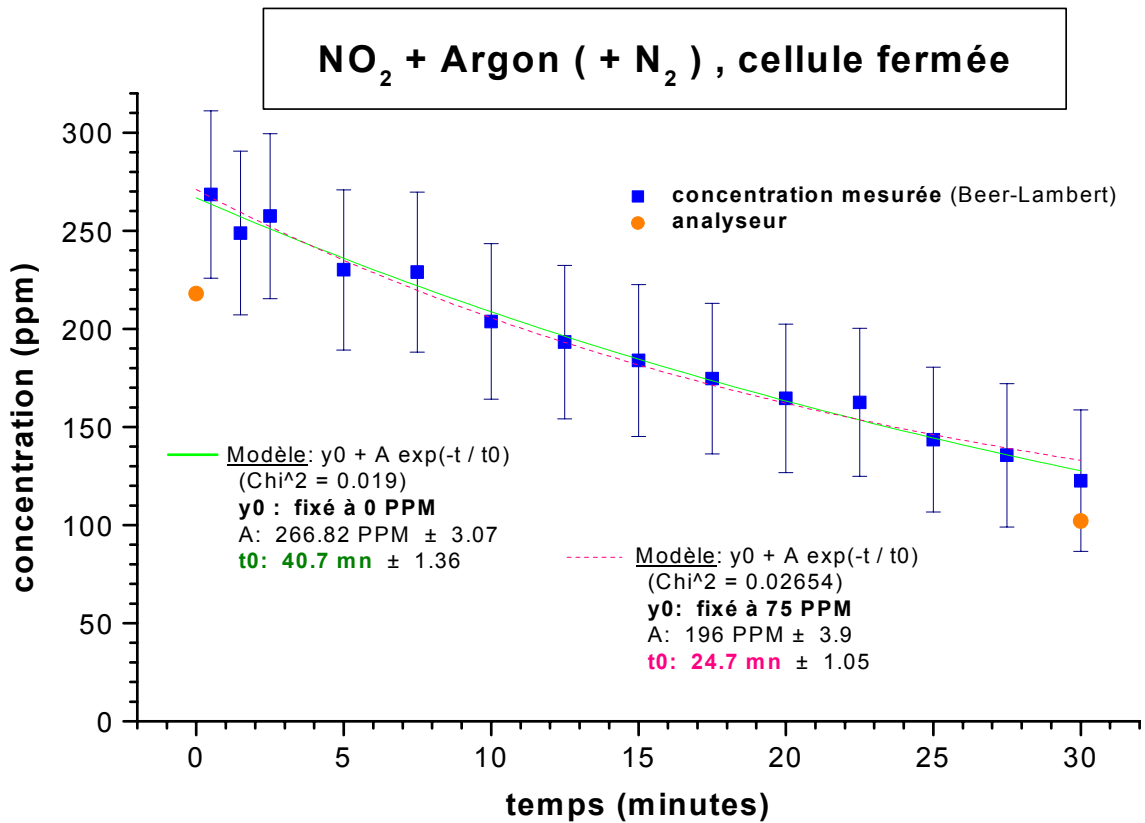


Figure 5: étude de la photodissociation du NO₂ dans le gaz de complément **Argon (+N₂)**

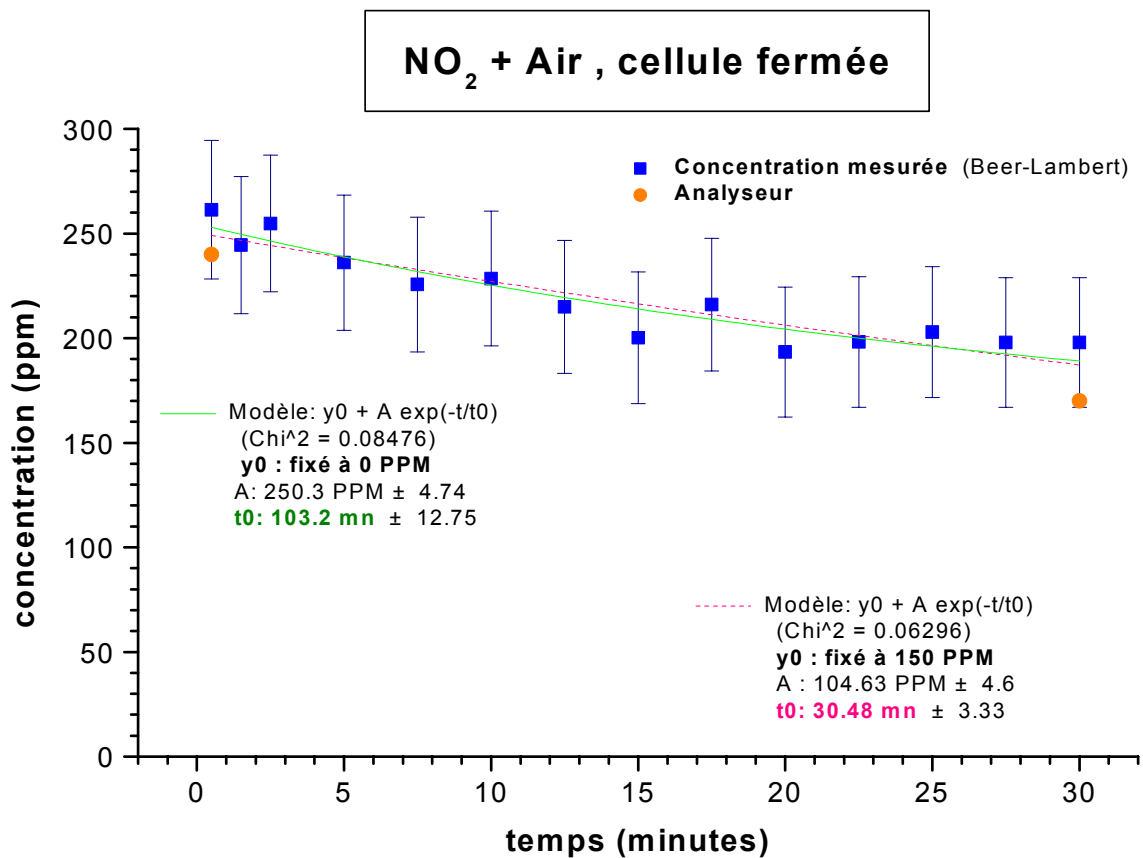


Figure 6: étude de la photodissociation du NO₂ dans le gaz de complément **Air**

Notons que la comparaison mesure optique – analyseur COSMA est très satisfaisante.

Pour les ajustements, un modèle simple de décroissance temporelle a été utilisé, en choisissant deux plateaux possibles (valeurs de y_0) : une décroissance vers zéro, dans l'hypothèse où le laser finira par photodissocier toutes les molécules de NO_2 , et une décroissance vers une valeur arbitrairement choisie (à la vue d'un premier ajustement avec ce paramètre y_0 libre), si la cinétique à l'intérieur de la cellule évolue vers un équilibre (recombinaison de NO en NO_2).

Pour l'Azote, et pour l'Argon (+ Azote inévitablement), les résultats sont sensiblement identiques: un temps caractéristique de décroissance ($1/e$) d'une quarantaine de minutes (ou d'une vingtaine, si l'on tend vers un équilibre chimique). Ce temps reste néanmoins très long devant le temps théorique de décroissance vers zéro si l'on suppose que l'Oxygène créé par la réaction avec le laser ne se recombine avec aucune molécule de NO pour reformer du NO_2 : le calcul le donne de l'ordre de la minute. Il doit donc y avoir processus de recombinaison.

En utilisant de l'Air, les résultats sont encore meilleurs (temps caractéristique supérieur à 1h30). Même dans l'hypothèse où un équilibre chimique s'instaure dû à une forte recombinaison (valeur de plateau y_0 assez élevée), le temps caractéristique est supérieur à trente minutes.

Nous sommes tentés d'expliquer cet équilibre par le fait que l'atome d'Oxygène peut avoir pour voisin une molécule d'Oxygène (présente dans l'Air) et former ainsi une molécule d'Ozone (O_3); si cette dernière "rencontre" la molécule de NO restée seule, la réaction (très efficace) du cycle photochimique de l'Ozone peut reformer du NO_2 (cf.chapitre1) :



Dans le cas de l'Azote et de l'Argon (+ N_2), l'Oxygène peut être capturé plus facilement par une molécule de N_2 pour former du N_2O , ce qui expliquerait le temps plus court de photodissociation.

4.1.3. Conclusion de l'étude

Sans étudier plus précisément toutes les réactions pouvant se produire dans la cellule, nous avons conclu que les processus de photodissociation restaient faibles (<5%) si le flux était suffisant (>2,5 l/min), et que l'Air était le gaz de complément le mieux adapté (parmi les trois gaz testés). L'évaluation avec le LIDAR Elight 510M est donc envisageable, avec des temps d'acquisition supérieurs à la minute sans qu'il y ait trop de molécules de NO_2 photodissociées. Par contre, des temps d'intégration de 15 mn, comme le prévoit la norme X20-300, seront peut-être plus difficiles à envisager, d'autant plus que la puissance du laser dans le LIDAR sera plus élevée.

4.1.4. Dimérisation

D'après la théorie cinétique de gaz, au fur et à mesure que nous augmentons la concentration, nous devrions avoir dans la cellule la formation de dimères $(\text{NO}_2)_2$ dont le taux dépend de la pression et de la température, conduisant à une fausse évaluation de la concentration en NO_2 (interférences d'après les spectres d'absorption). Mais, aux vues des mesures de l'analyseur et des mesures optiques, et compte tenu surtout des incertitudes de mesures (sans pour autant que les deux mesures ne soient très différentes), ce problème de dimérisation n'est pas apparu comme réellement pertinent, même aux fortes concentrations. Nous avons donc effectué nos mesures sans se soucier de ce problème.

4.2. Evaluation du LIDAR pour la mesure du NO₂

L'évaluation s'est déroulée sur le site de l'INERIS (60- Verneuil-en-Halatte), du 26 avril au 11 mai 1999. Les mêmes systèmes de génération et d'analyse de NO₂ que pour l'étude précédente ont été mis en place à bord du LIDAR. Le gaz de complément utilisé était donc de l'air de zéro, généré par l'INERIS.

Rappel : les longueurs d'onde DIAL utilisées dans le LIDAR Elight 510M pour la mesure du NO₂ sont les suivantes :

$$\begin{aligned}\lambda_{\text{ON}} = 398,3 \text{ nm} &\rightarrow \sigma(\lambda_{\text{ON}}) = 5,75 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2 \\ \lambda_{\text{OFF}} = 397 \text{ nm} &\rightarrow \sigma(\lambda_{\text{OFF}}) = 6,85 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2 \Rightarrow \Delta\sigma = 1,1 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2\end{aligned}$$

4.2.1. Courbe de linéarité - Calibrage

Comme expliqué précédemment, l'évaluation avec la cellule de référence consiste en une série de cycles "mesure DIAL cellule vide" / "mesure DIAL cellule pleine" (ou vice versa). Selon la norme X20-300, les acquisitions doivent être effectuées sur 15 mn (et le signal intégré sur 1 km); la norme VDI-DIN 4210 accepte des temps d'acquisition de 1 minute. Malgré le renouvellement du NO₂ dans la cellule avec un flux continu, la puissance du laser (5-8 mJ) photodissocie une partie de la concentration durant le temps de passage dans la cellule "pleine". Pour que la concentration retourne à sa valeur initiale pour la prochaine mesure, il faut que le flux soit suffisamment important pour régénérer la cellule pendant le même temps de passage à travers la cellule "vide" (remplie de gaz de zéro). Le flux dépendait de la concentration générée (buses soniques), mais il excédait toujours 2,5 l.min⁻¹. Nous avons choisi une durée de 1'15" par cellule (1500 coups à 20 Hz).

En pratique, les valeurs données par l'analyseur en début et en fin de chaque acquisition étaient notées. Pour chaque mesure, ces valeurs ne fluctuèrent pas plus de 1ppm (\cong erreur de l'analyseur), et la concentration perdue par photodissociation n'excéda jamais 4%. Pour l'étude de la linéarité de la réponse du LIDAR, nous avons reporté en abscisse la valeur moyenne mesurée par l'analyseur entre le début et la fin de l'acquisition, et en ordonnée la valeur mesurée par le LIDAR, convertie en ppm à 30°C (température moyenne estimée à l'intérieure de la cellule)

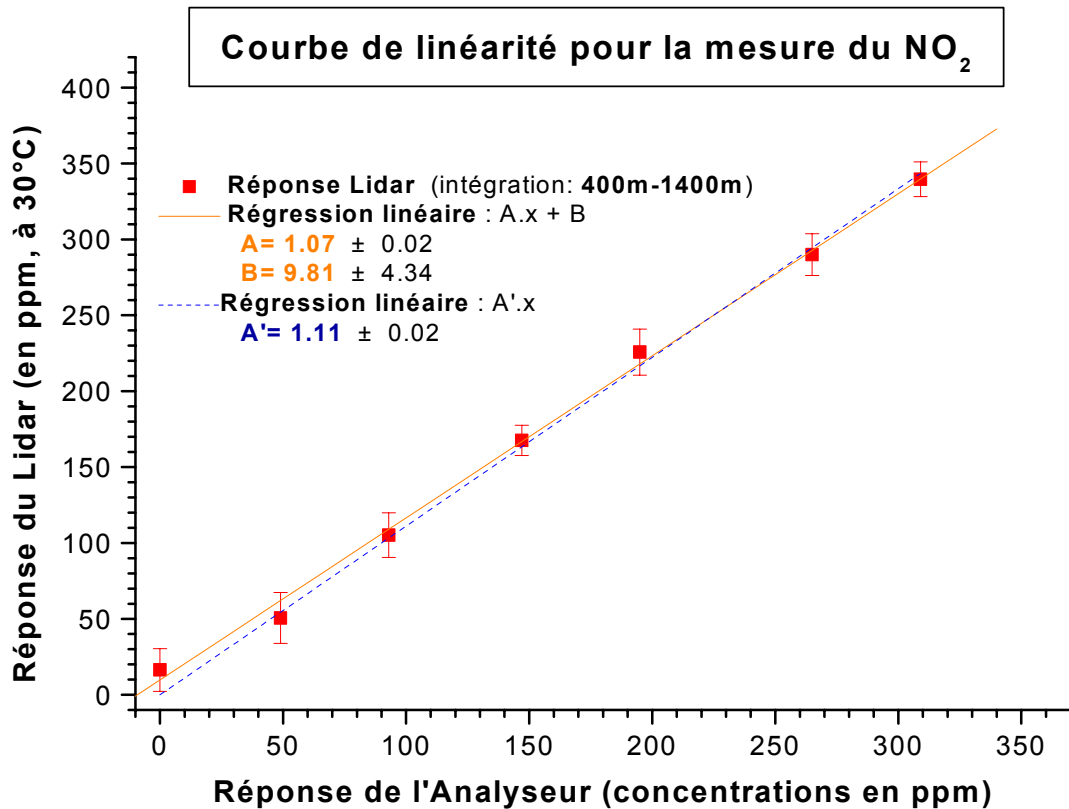


Figure 7: étude de la linéarité de la réponse du LIDAR Elight 510M pour la mesure du NO₂

En laissant varier les deux paramètres (A et B) de l'ajustement linéaire ($y = A \cdot x + B$), la pente est assez proche de l'unité ($A=1,07$), ce qui vérifie de façon satisfaisante la linéarité de l'appareil. Quant à l'ordonnée à l'origine ($B=9,81\text{ppm}$), elle peut être considérée comme non loin de zéro compte tenu des limites de détection (cf. § suivant). En fixant le paramètre B à zéro, la pente ($A'=1.11$) ne s'éloigne pas trop de l'unité.

La linéarité de la réponse et le calibrage du LIDAR Elight 510M pour la mesure du NO₂ sont donc assez satisfaisants.

4.2.2. Limite de quantification selon la norme NF X20-300

Comme nous l'avons vu, selon cette norme, la limite de quantification est une fonction de l'écart-type de p répétitions effectuées pour une faible concentration en NO₂ (à la limite du seuil de détection). Pour déterminer le niveau de cette faible concentration, nous nous basons sur les écarts-type obtenus lors de mesures précédentes pour évaluer la linéarité. Ayant trouvé des valeurs assez importantes, nous avons choisi de générer 2 concentrations: 25 et 52 ppm.

Les acquisitions durant 1'15", les écarts-type ont été divisés par $\sqrt{12}$ pour être ramenés à 15 minutes ($12 \times 1'15" = 15'$) comme le prévoit la norme X20-300. D'autre part les calculs ont été effectués avec une résolution de 1km; et pour exprimer la limite de quantification en ppb.km, il suffit de multiplier la concentration mesurée (en ppm) par la longueur sur la quelle se fait l'absorption. Pour ces essais, la cellule mesurait 45,5 cm et était traversée 2 fois, soit (en tenant compte de l'angle) une longueur optique effective de 91,1 cm (cf. chapitre 2).

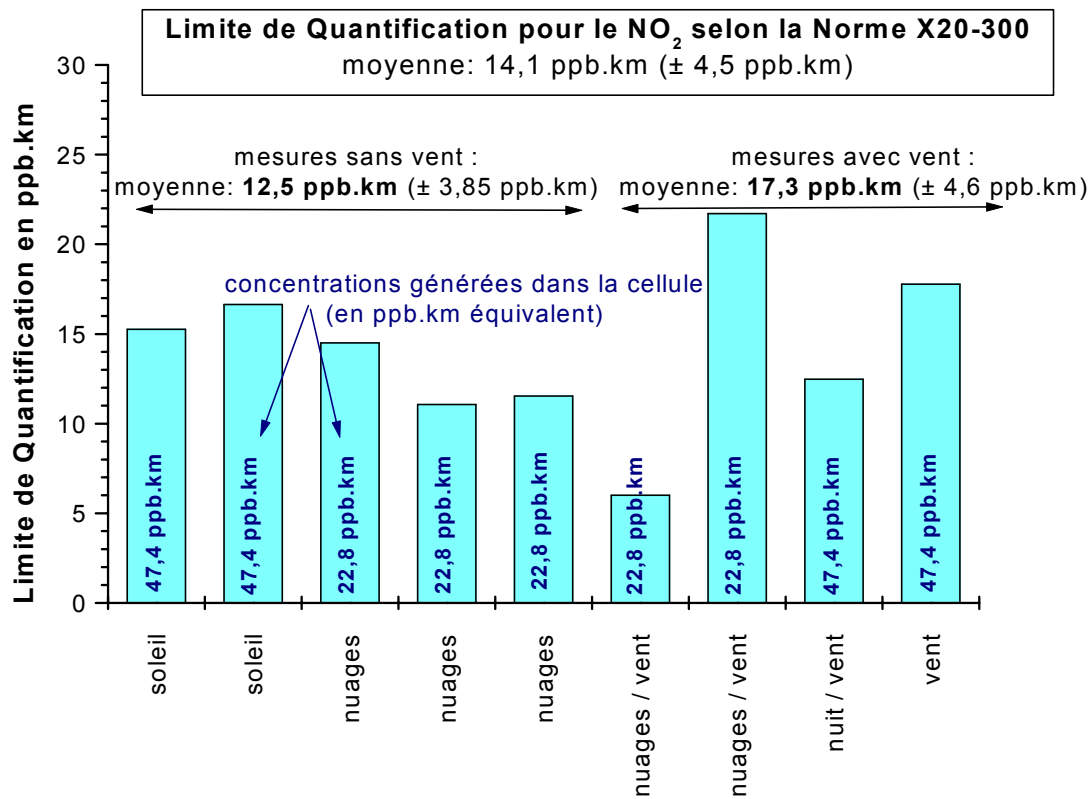


Figure 8: limite de Quantification pour le NO₂ selon la Norme X20-300 .

Les fluctuations ont été plus importantes lorsqu'il y a eu du vent, mais ce n'est pas le facteur le plus déterminant. L'alignement des faisceaux laser à travers la cellule est certainement beaucoup plus critique (cf. plus loin § 4.2.4 méthode $\lambda_{ON}=\lambda_{OFF}$)

Finalement, pour la mesure du NO₂, nous trouvons une **limite de quantification selon la Norme X20-300** de :

$$Q_{\text{quant}}^{\text{X20-300}}(\text{NO}_2) = 14,1 \text{ ppb.km} \cong 26,5 \mu\text{g.m}^3.\text{km} \text{ (T}^\circ \text{ ambiante)}$$

Soit une limite de détection de:

$$L_{\text{détect}}^{\text{X20-300}}(\text{NO}_2) = 7,1 \text{ ppb.km} \cong 13,3 \mu\text{g.m}^3.\text{km} \text{ (T}^\circ \text{ ambiante)}$$

4.2.3. Limite de quantification avec un gaz zéro dans les deux cellules

Les écarts-type sur les mesures de la concentration zéro permettent également d'obtenir la limite de quantification. La résolution spatiale est toujours d'1km et les écarts-type sont ramenés à 15min calculés.

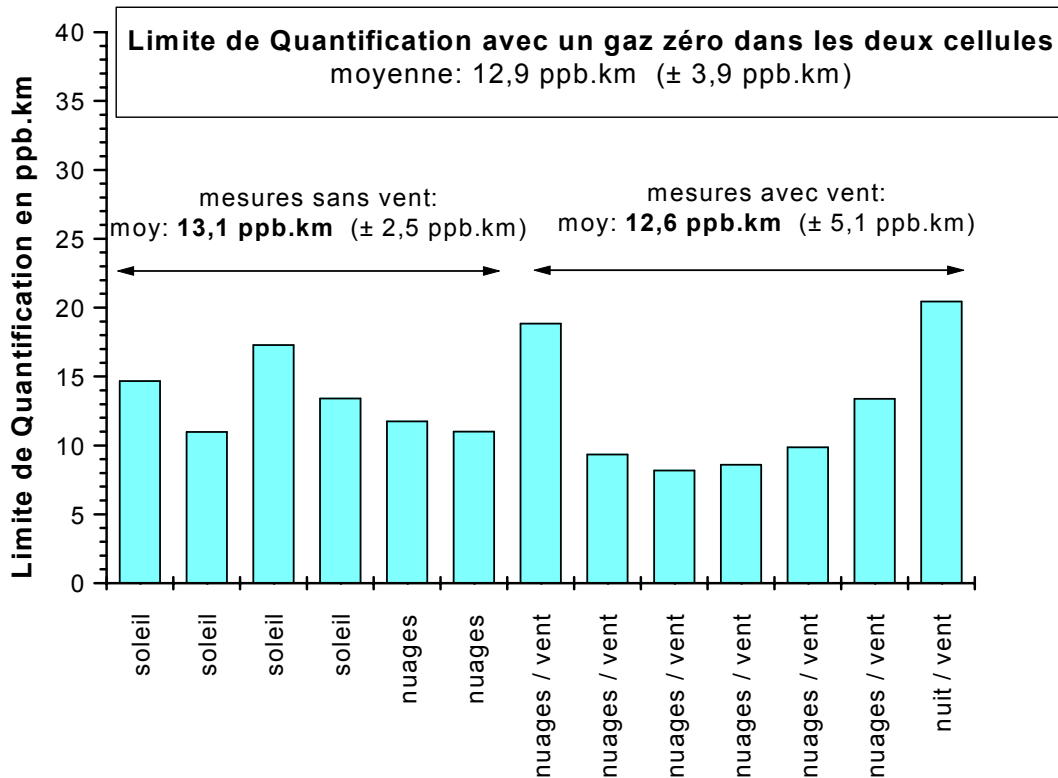


Figure 9 : Limite de Quantification du NO₂ avec un gaz zéro dans les deux cellules.

Le même genre de remarque sur les fluctuations avec le vent peut être faite, mais les valeurs trouvées avec ces deux premières méthodes sont très proches:

Limite de quantification :

$$Q_{\text{quant}}^{\text{Zéro}} (\text{NO}_2) = 12,9 \text{ ppb.km} \cong 24,3 \text{ } \mu\text{g.m}^3.\text{km} \text{ (T}^\circ \text{ ambiante)}$$

Limite de détection:

$$L_{\text{détect}}^{\text{Zéro}} (\text{NO}_2) = 6,5 \text{ ppb.km} \cong 12,2 \text{ } \mu\text{g.m}^3.\text{km} \text{ (T}^\circ \text{ ambiante)}$$

4.2.4. Limite de quantification avec $\lambda_{\text{ON}} \cong \lambda_{\text{OFF}}$

Pour cette méthode, nous avons choisi de nous caler sur la longueur d'onde la moins absorbante ($\lambda_{\text{ON}} = \lambda_{\text{OFF}} = 397 \text{ nm}$). Les mesures ont été effectuées pour différentes concentrations en NO₂ à l'intérieur de la cellule test afin de pouvoir mettre en évidence, le cas échéant, une dépendance de cette limite de quantification vis à vis de la concentration.

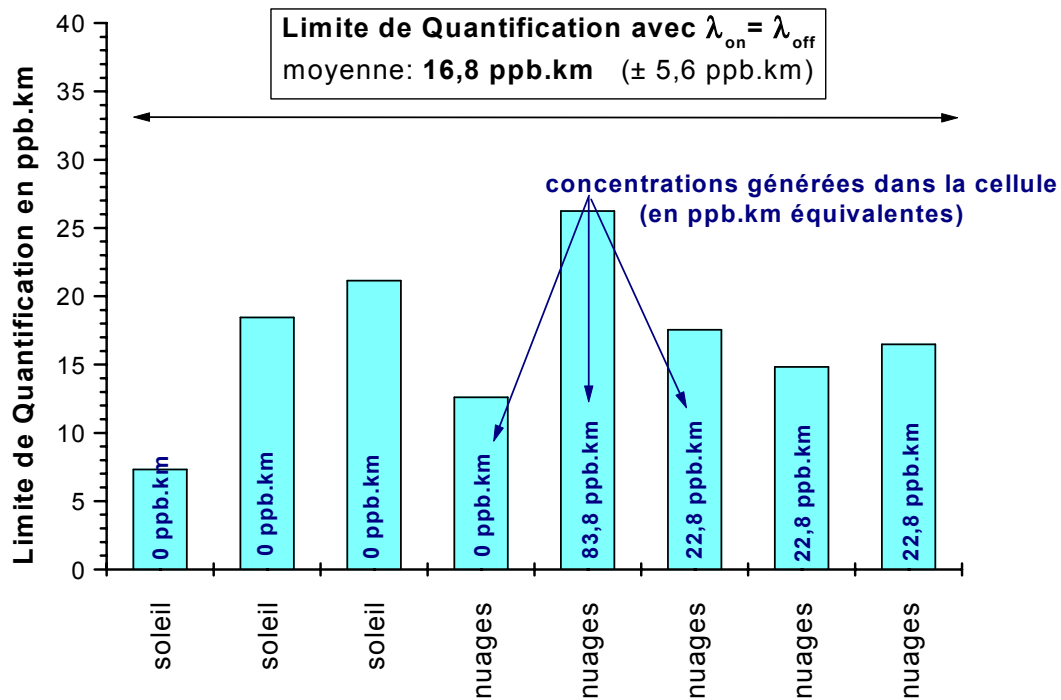


Figure 10: limite de Quantification pour le NO₂ avec $\lambda_{ON} = \lambda_{OFF}$

Les fluctuations ont été un peu plus importantes avec cette méthode, et cela ne peut pas être attribué aux conditions météorologiques, ni aux concentrations générées dans la cellule. Néanmoins, les valeurs ne sont pas très éloignées de celles obtenues avec les deux autres méthodes:

Limite de quantification :

$$Q_{\text{quant}}^{\text{ON=OFF}}(\text{NO}_2) = 16,8 \text{ ppb.km} \cong 31,6 \mu\text{g.m}^3.\text{km} \text{ (T}^\circ \text{ ambiante)}$$

Limite de détection:

$$L_{\text{détect}}^{\text{ON=OFF}}(\text{NO}_2) = 8,4 \text{ ppb.km} \cong 15,8 \mu\text{g.m}^3.\text{km} \text{ (T}^\circ \text{ ambiante)}$$

Nous reviendrons un peu plus loin sur les problèmes d'alignement que nous avons rencontré lors de cette étude.

4.2.5. Portée du LIDAR pour le NO₂

Les résultats sont présentés pour trois conditions météorologiques différentes et deux résolutions spatiales ($\pm 50\text{m}$ et $\pm 500\text{m}$), mais avec les mêmes conditions d'acquisition:

- durée d'intégration: 1'15"
- écart-type ramené à 15 min. calculé
- concentration: gaz de zéro dans les deux cellules

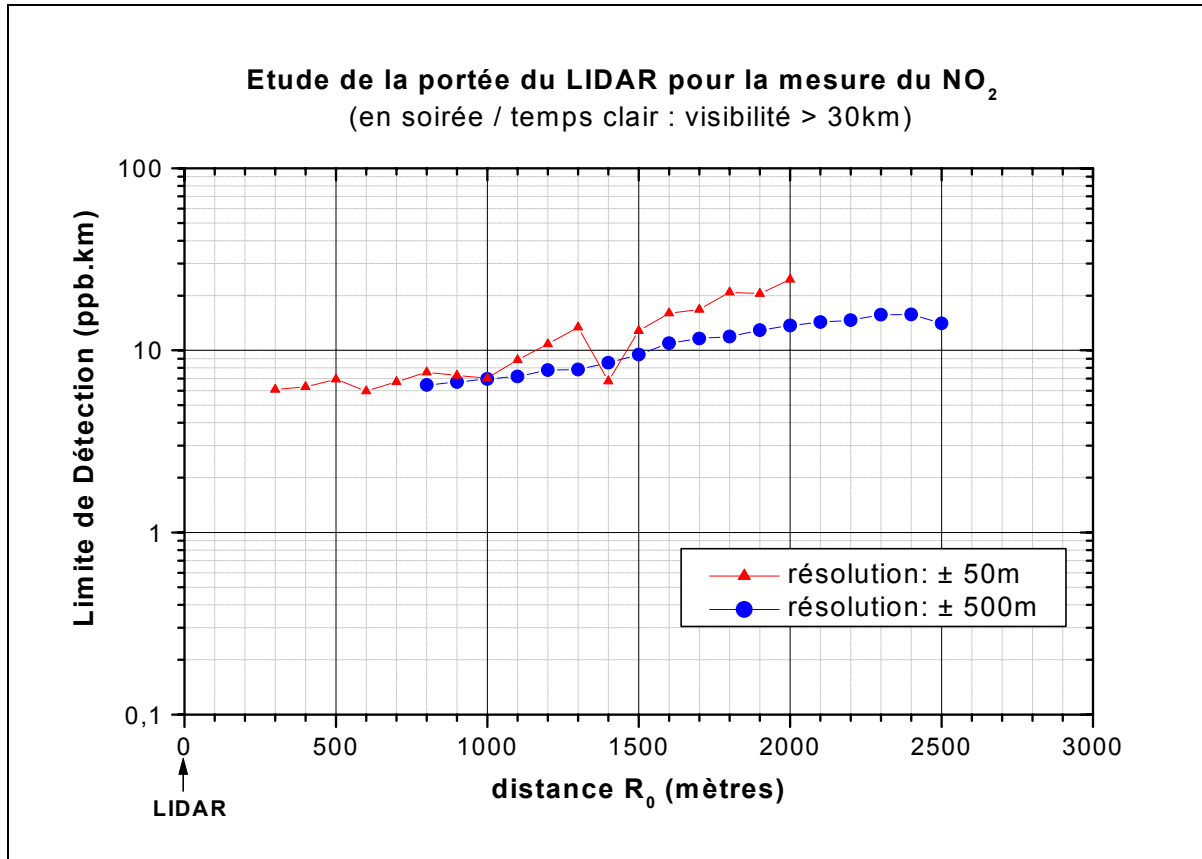


Figure 11: Etude le portée du LIDAR Elight 510M pour la mesure du NO₂ par temps clair

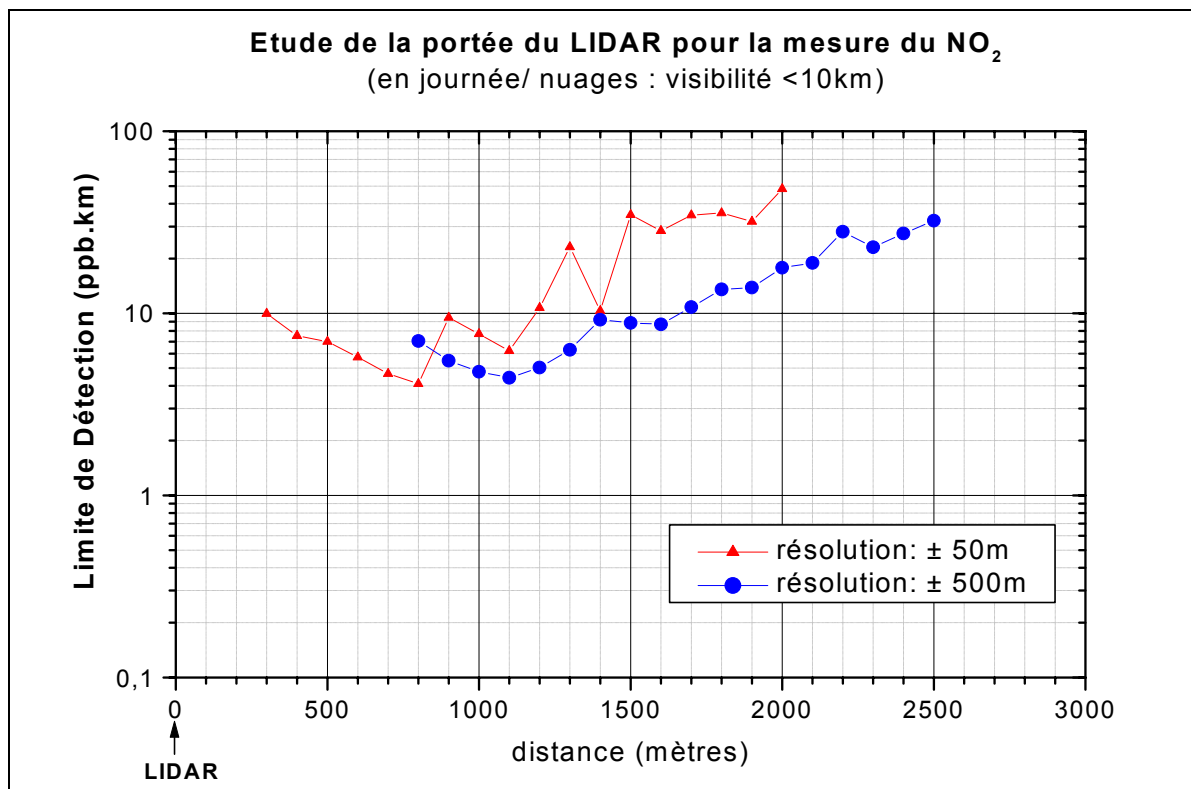


Figure 12: Etude le portée du LIDAR Elight 510M pour la mesure du NO₂ par temps nuageux

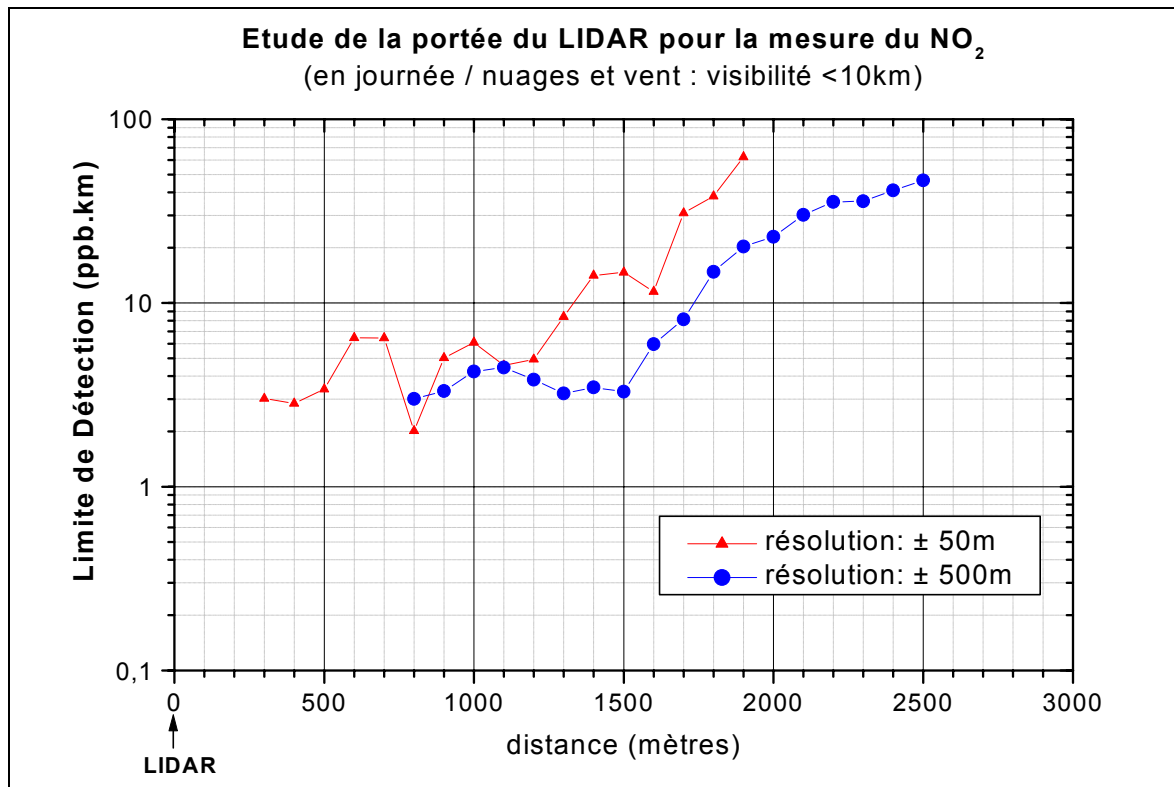


Figure 13: Portée du LIDAR 510M pour la mesure du NO₂ par temps nuageux et venteux

Au vu de ces résultats, on peut donc estimer la *portée conventionnelle*, selon la convention VDI/DIN 4210 [VDI-DIN, 1997] (Figure 11), ainsi qu'une *portée "efficace"* pour une visibilité plus faible (Figure 12 et Figure 13) , pour une résolution de ± 500m et un temps d'intégration de 15 minutes:

NB: notons que la convention VDI/DIN stipule une portée pour une limite de détection valant 10 fois la limite optimale (soit environ 60µg.m³ ; Figure 11); or, cette valeur n'a pas été atteinte jusqu'à 2500m, valeur maximale de calcul permise par le programme d'ELIGHT. La portée est donc supérieure à 2500m. En extrapolant la courbe, nous pouvons estimer que cette portée est de l'ordre de 4-5 km, mais il faudrait pouvoir calculer les écarts-type pour en être sûr.

Portée conventionnelle (VDI/DIN) pour la mesure du NO₂ : ≥ 2500 m

(estimée entre 4 et 5km)

Portée "efficace" par temps nuageux : ≅ 2500m

Portée "efficace" avec nuages et vent : ≅ 2000-2100m

4.2.6. Interférence du NO₂

Théoriquement, le NO₂ n'interfère avec aucune des 4 autres mesures de polluant du LIDAR 510M évalué (cf. Tableau 2): les coefficients d'interférence théoriques sont donc nuls.

Expérimentalement, dû à des problèmes d'alignement optique du laser, et aux contraintes de temps (nous ne disposons de l'appareil que pour une vingtaine de jours), seule l'étude de l'interférence du NO₂ sur la mesure du SO₂ a pu être menée.

Le

Tableau 5 résume les résultats obtenus expérimentalement :

Concentrations en NO ₂ dans la cellule (en ppm)	Nombre de fichiers de mesure	Concentration en SO ₂ mesurée par LIDAR (convertie en ppm) durée: 1min15" résolution ±100m	Ecart-type des mesures LIDAR (converti en ppm)	Coefficient d'interférence expérimental (mesure SO ₂ LIDAR / conc° NO ₂ cellule)	Incertitude (Σ_{LIDAR} / conc° cellule)
0	7	1,11	7,10		
0	7	-1,80	3,52		
95	7	-6,63	2,90	-0,070	0,031
195	7	0,43	12,83	0,002	0,066
195	7	-2,49	6,36	-0,013	0,033
300	7	-5,20	9,33	-0,017	0,031
300	7	-1,80	3,52	-0,006	0,012
				moyenne	moyenne
				-0,021	0,034

Tableau 5: Etude de l'interférence du NO₂ sur la mesure DIAL du SO₂

Compte tenu de problèmes d'alignement, nous avons été obligé d'utiliser un point opératoire plus proche (300m) et une résolution plus courte (200m) pour obtenir ces résultats. Les valeurs mesurées par le LIDAR ne dépendent pas de la concentration générée dans la cellule, et les résultats nous permettent de conclure que **nous ne mesurons effectivement pas d'interférence du NO₂ sur la mesure du SO₂**.

Avec le domaine d'intégration habituel (400m-1400m), nous observions un "offset" sur les mesures, mais elles ne dépendaient toujours pas de la concentration générée dans la cellule. Nous avons attribué cet offset à un problème d'alignement optique, à cause des cellules de calibrage.

4.3. Problèmes rencontrés et conclusion

Lors de cette évaluation pour le NO₂, nous avons connu de nombreux problèmes d'alignement optique des deux faisceaux (λ_{ON} , λ_{OFF}), conduisant à des aberrations ou des "offset" dans les mesures. Nous avons diagnostiqué que cela pouvait provenir des cellules de calibrage: problème de parallélisme entre les faces d'entrée et de sortie, et entre la cellule "pleine" et la cellule "vide". C'est pourquoi la configuration a été changée pour les autres évaluations (cf. chapitre 2). Cette perte de temps nous a empêché de déterminer toutes les caractéristiques météorologiques du LIDAR 510M pour la mesure du NO₂. Une deuxième évaluation serait donc souhaitable.

Néanmoins, les caractéristiques principales ont été mesurées : linéarité, limites de quantification et portée. Elles sont globalement meilleures que celles estimées par le constructeur de l'appareil:

- ELIGHT estimait la limite de détection à environ 20 $\mu\text{g.m}^{-3}$ alors que nous mesurons entre 12 et 16 $\mu\text{g.m}^{-3}$.
- ELIGHT estimait la portée à 2500 m, et nous la trouvons supérieure à 2500 m (que l'on peut estimer entre 4000 et 5000 m).

5. Résultats de l'évaluation pour la mesure DIAL de l'ozone (O₃)

Cette évaluation s'est à nouveau déroulée sur le site de l'INERIS, du 02 au 26 novembre 1999. Depuis la dernière évaluation (NO₂), quelques modifications ont été apportées par le constructeur ELIGHT quant à la géométrie du système. Les cellules de calibration ont été remplacées par des cellules deux fois plus longues (1m chacune), mais le laser ne les traverse plus qu'une seule fois. La longueur optique sur laquelle se fait l'absorption reste donc à peu près la même (L=1m au lieu de 91,1 cm), mais les problèmes optiques avec les faces des cellules ont été minimisés (cf. chapitre précédent).

Concernant l'ozone, nous avons utilisé un générateur de hautes concentrations spécialement étudié pour ce genre de mesures optiques: il s'agit d'un générateur fabriqué par la société LNI (modèle 3001A), capable de fournir des concentrations de 0 à 170 ppm, avec un débit de 2 à 4 l.min⁻¹. Il possède en outre un canal de dilution de la concentration (taux unique: 1/460), que nous avons raccordé à un analyseur faibles concentrations (0-400 ppb; marque Environnement SA - modèle O341M), ceci nous permettant de vérifier la concentration à l'entrée dans la cellule (cf. Figure 14). Enfin, la concentration en sortie de cellule était contrôlée par un analyseur hautes concentrations (jusqu'à 200 ppm), de marque MEGATEC (modèle 49).

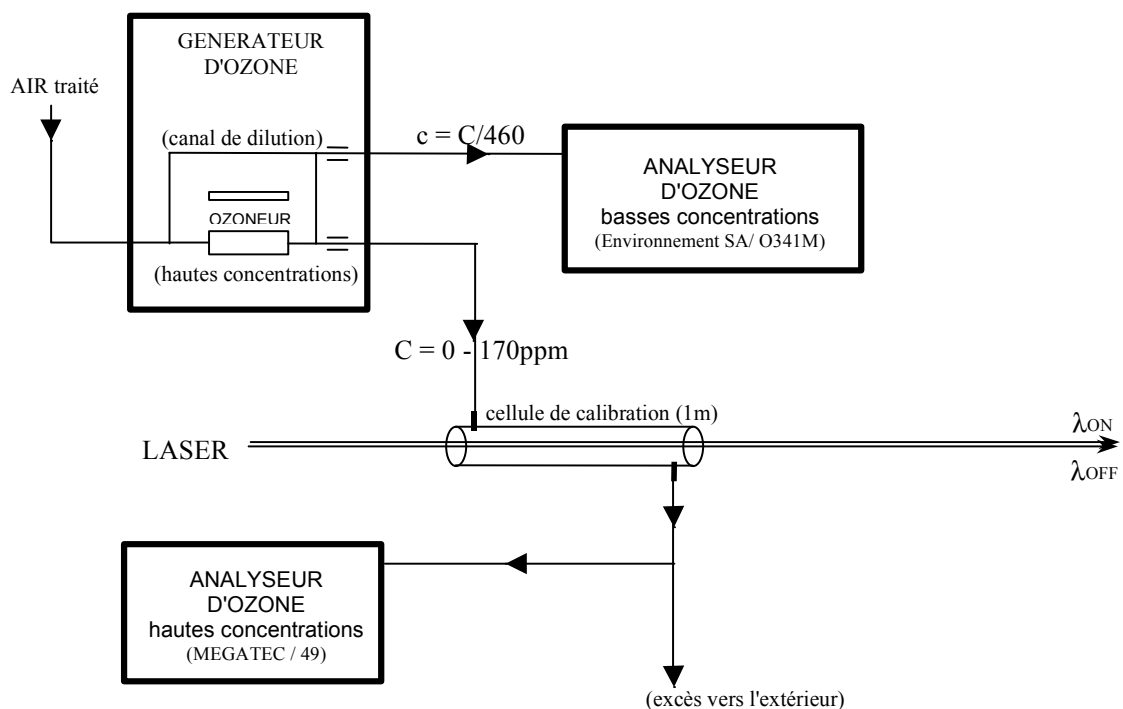


Figure 14: schéma du banc de montage pour la génération et l'analyse de l'ozone

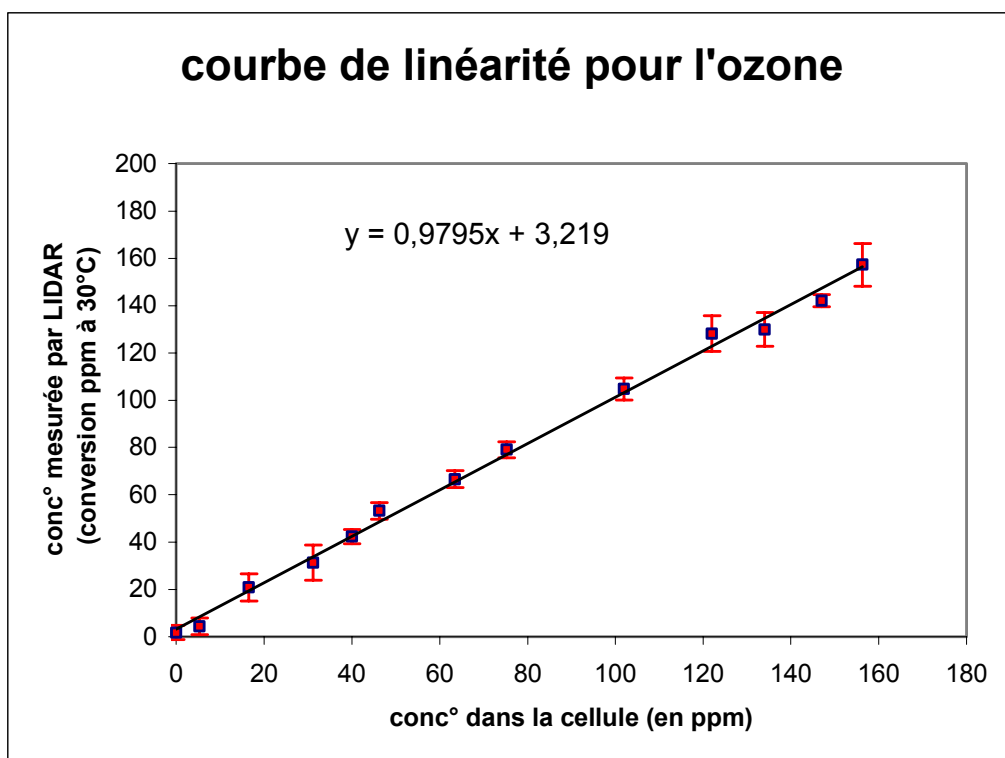
rappel: les longueurs d'onde DIAL utilisées dans le LIDAR Elight 510M pour la mesure de l'ozone sont les suivantes:

$$\begin{aligned} \lambda_{ON} = 282,4 \text{ nm} &\rightarrow \sigma(\lambda_{ON}) = 31,41 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2 \\ \lambda_{OFF} = 286,3 \text{ nm} &\rightarrow \sigma(\lambda_{OFF}) = 21,49 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2 \end{aligned} \quad \Rightarrow \Delta\sigma = 9,92 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$$

Les acquisitions ont été faites sur une durée moyenne de l'ordre de la minute (entre 55" et 1'15"). Les mesures présentées sans autre commentaire ont été effectuées avec une résolution de 1km (sur le domaine 400m-1400m).

5.1. courbe de linéarité - calibrage

Nous n'avons pas rencontré de problèmes d'alignement. La courbe de linéarité a été effectuée pour des concentrations variant de 0 à 157 ppm ($300 \mu\text{g.m}^{-3}$). Les résultats sont présentés Figure 15. Nous avons reporté en abscisse les différents niveaux de concentration en ozone (en ppm) envoyés dans la cellule, contrôlés par les deux analyseurs en entrée et sortie. En ordonnée, les réponses LIDAR (résolution 1km) ont été converties en ppm à 30°C (la température de la cellule a cette fois été mesurée: $\geq 30^\circ\text{C}$).



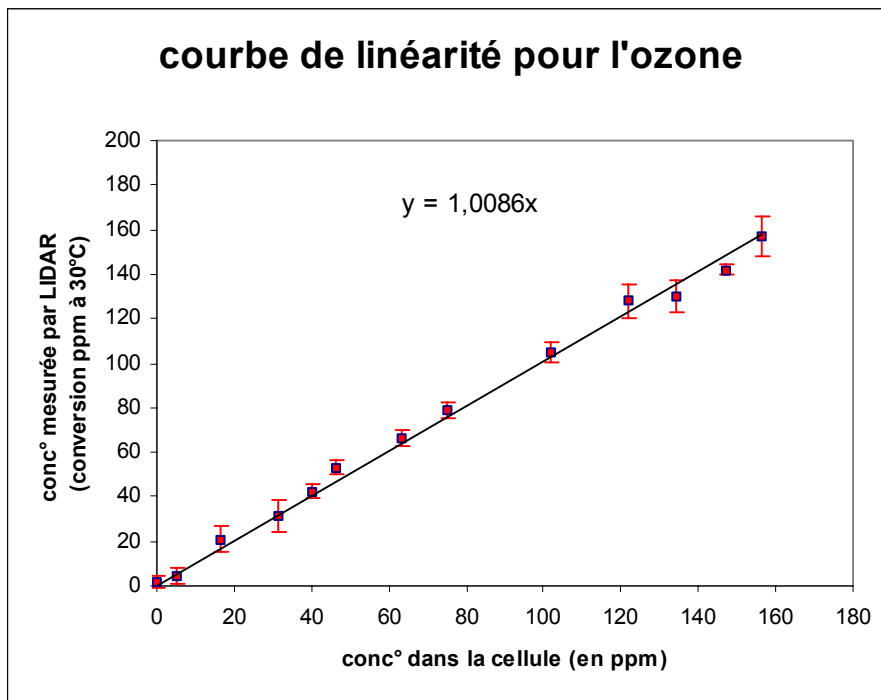


Figure 15: Etude de la linéarité du LIDAR Elight 510M pour la mesure de l'ozone

Cette courbe a été obtenue en moyennant toutes les valeurs mesurées.

Le coefficient directeur de la droite est vraiment très proche de l'unité, et l'ordonnée à l'origine (3,2 ppb.km) n'est pas significativement loin de zéro, compte tenu de la limite de détection pour la mesure de l'ozone (cf. plus loin).

Si l'on fixe l'origine à zéro, la pente reste très proche de l'unité.

La linéarité et le calibrage du LIDAR Elight 510M pour la mesure de l'ozone sont donc très satisfaisants.

5.2. Limites de quantification

5.2.1. Selon la norme X20-300

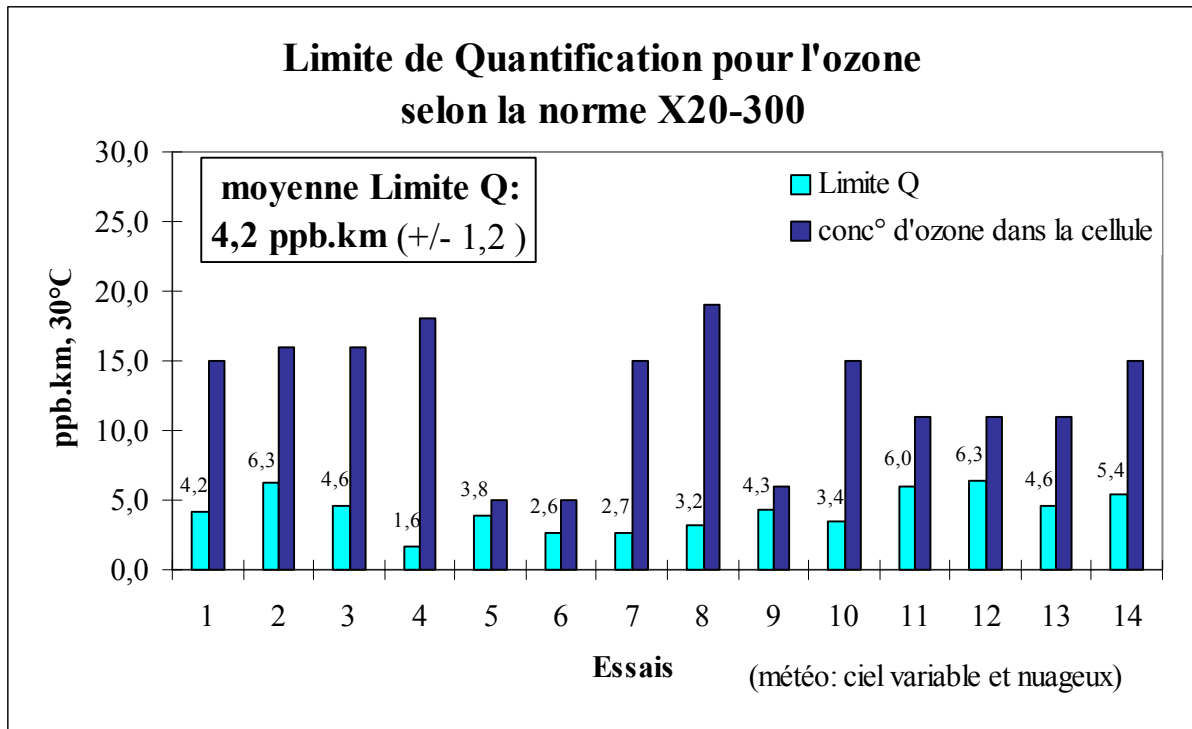


Figure 16: Limite de quantification pour l'ozone selon la norme X20-300

Nous n'avons pas observé de très grandes fluctuations des résultats. La limite de détection mesurée est cependant supérieure à celle estimée par ELIGHT, à savoir $2 \mu\text{g.m}^{-3}$:

la *limite de quantification* selon la Norme X20-300 pour la mesure de l'ozone est de:

$$Q_{\text{quant}}^{\text{X20-300}}(\text{O}_3) = 4,2 \text{ ppb.km} \cong 8,2 \mu\text{g.m}^{-3}.\text{km} (\text{T}^\circ \text{ ambiante})$$

Soit une limite de détection de:

$$L_{\text{détect}}^{\text{X20-300}}(\text{O}_3) = 2,1 \text{ ppb.km} \cong 4,1 \mu\text{g.m}^{-3}.\text{km} (\text{T}^\circ \text{ ambiante})$$

5.2.2. Avec un gaz zéro dans les deux cellules

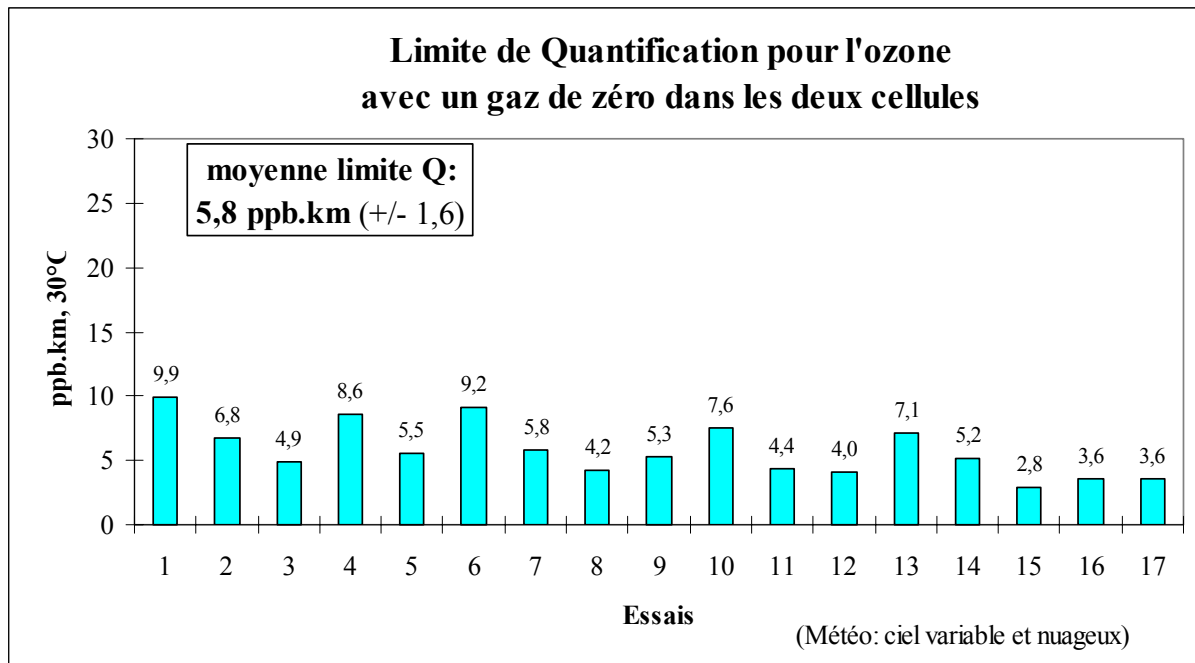


Figure 17: Limite de quantification pour l'ozone avec un gaz de zéro dans les 2 cellules

La limite de quantification est un peu plus élevée:

Limite de quantification :

$$Q_{\text{quant}}^{\text{Zéro}} (\text{O}_3) = 5,8 \text{ ppb.km} \cong 11,4 \mu\text{g.m}^{-3}.\text{km} \text{ (T}^\circ \text{ ambiante)}$$

Limite de détection:

$$L_{\text{détect}}^{\text{Zéro}} (\text{O}_3) = 2,9 \text{ ppb.km} \cong 5,7 \mu\text{g.m}^{-3}.\text{km} \text{ (T}^\circ \text{ ambiante)}$$

5.2.3. En utilisant deux fois la même longueur d'onde ($\lambda_{ON} = \lambda_{OFF}$)

Nous avons choisi d'utiliser $\lambda_{ON} = \lambda_{OFF} = 282,4\text{nm}$. Plusieurs mesures ont été faites avec des concentrations relativement fortes dans la cellule (32 et 62 ppm). Les signaux étaient intégrés sur 1 minute environ et les écarts-type ont comme toujours été ramenés à 15' calculées.

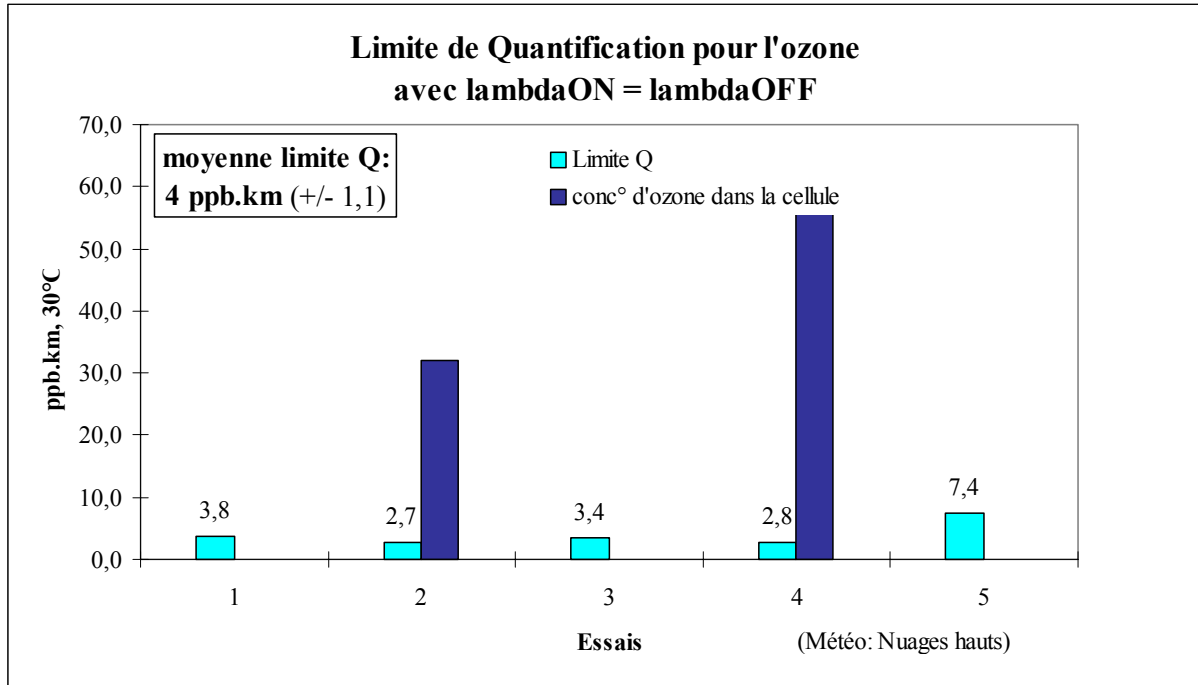


Figure 18: Limite de quantification pour l'ozone avec $\lambda_{ON} = \lambda_{OFF}$

La limite de quantification est ici à peu près la même avec cette méthode que selon la norme X20-300:

Limite de quantification :

$$Q_{\text{quant}}^{\text{ON=OFF}} (\text{O}_3) = 4 \text{ ppb.km} \cong 8 \mu\text{g.m}^{-3}.\text{km} (\text{T}^\circ \text{ ambiante})$$

Limite de détection:

$$L_{\text{détect}}^{\text{ON=OFF}} (\text{O}_3) = 2 \text{ ppb.km} \cong 4 \mu\text{g.m}^{-3}.\text{km} (\text{T}^\circ \text{ ambiante})$$

5.3. Portée du LIDAR pour l'ozone

Les résultats sont présentés ici pour deux conditions météorologiques différentes et deux résolutions spatiales ($\pm 50\text{m}$ et $\pm 500\text{m}$), avec des conditions d'acquisition différentes: tirs verticaux ou presque horizontaux selon la météo; les durées d'acquisitions étaient d'une minute dans le premier cas et de 2'15" dans le deuxième; les écarts-type ont été ramenés à 15' calculés. Enfin, pour chaque mesure, les deux cellules étaient remplies de gaz de zéro.

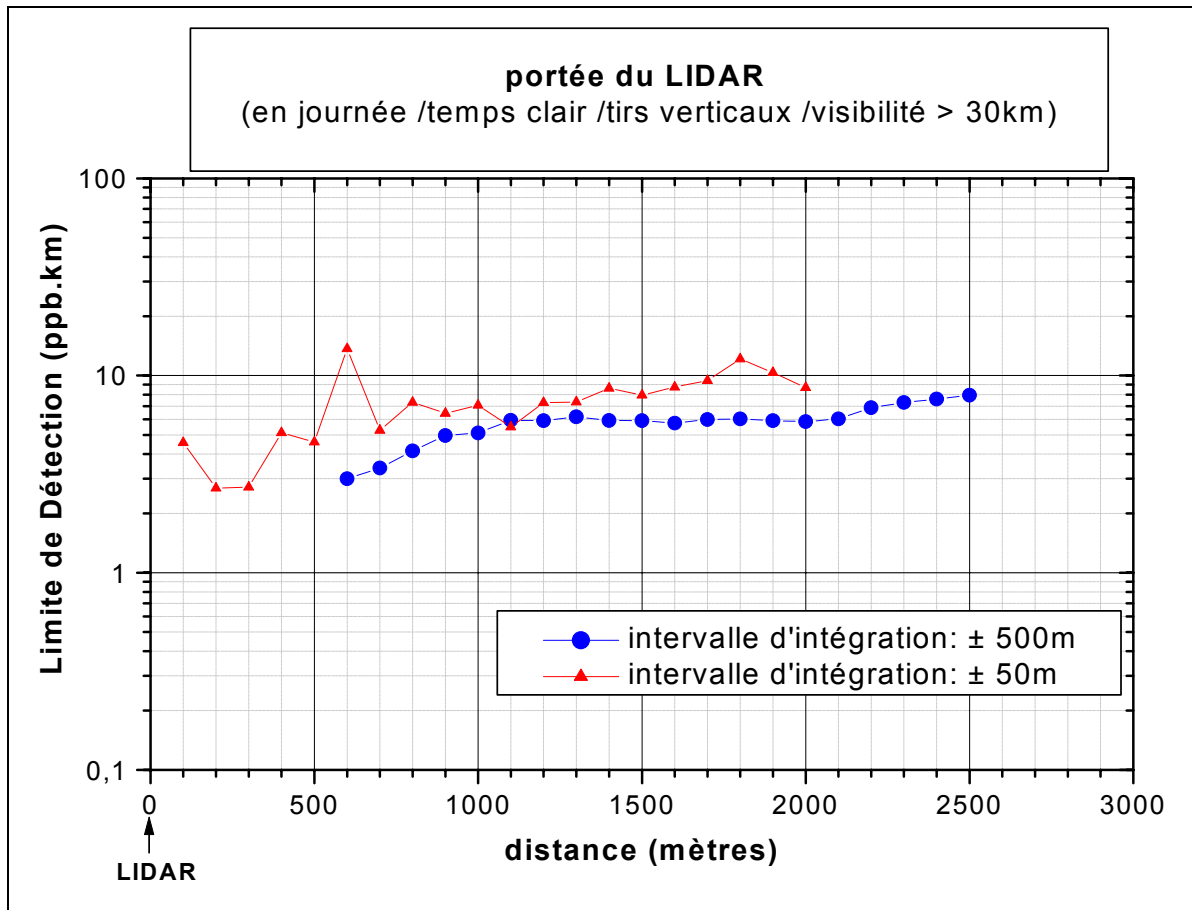


Figure 19: Evaluation de la portée du LIDAR pour l'ozone par temps clair

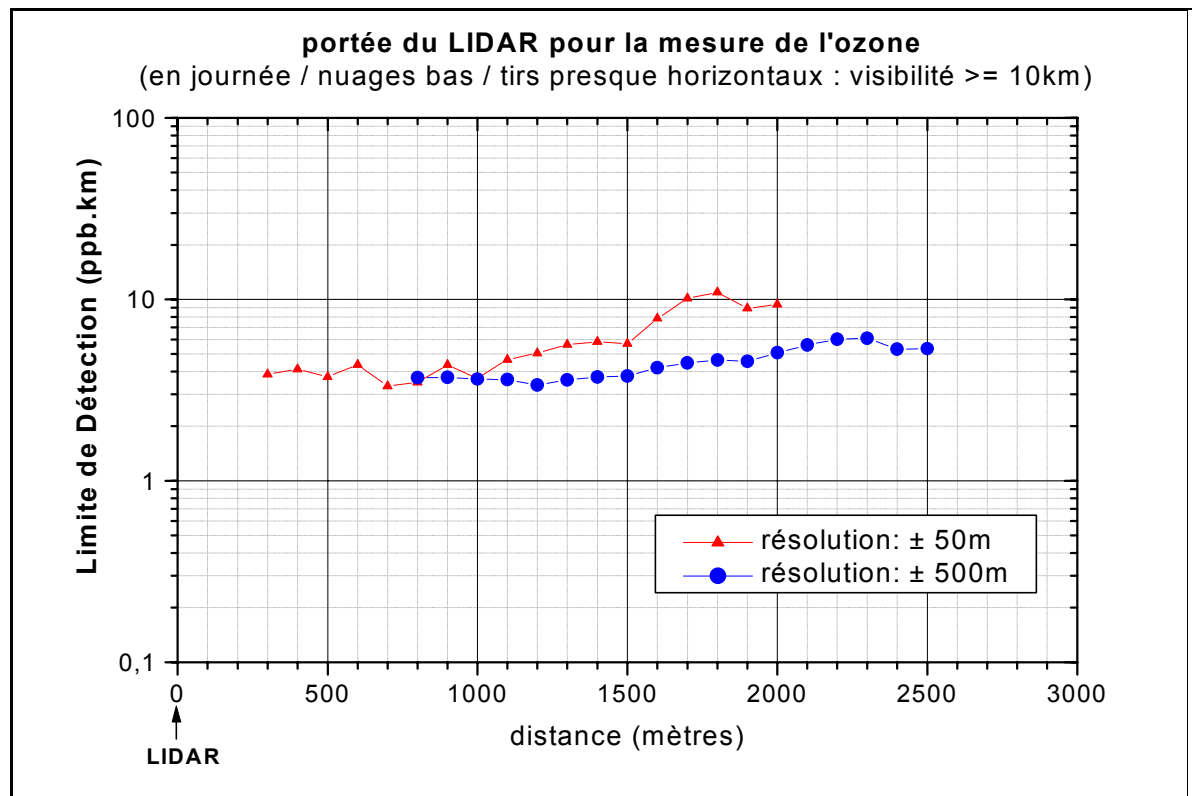


Figure 20: Evaluation de la portée pour la mesure de l'ozone par temps nuageux

Il faut souligner ici le fait que les tirs étaient effectués presque horizontalement (angle de 20° par rapport à l'horizontale) à cause de la présence de nuages bas. La visibilité dans cette direction étant bonne ($\geq 10\text{km}$), ceci explique pourquoi les résultats que nous pouvons trouver pour la portée ce jour-là ne sont pas trop affectés par les conditions climatiques.

Encore une fois, nous n'avons pas calculé les limites de détections au-delà de 2500m car le programme d'ELIGHT ne le permettait pas, mais la portée mesurée est supérieure à celle estimée par le constructeur qui était de 2100m:

Portée conventionnelle (VDI/DIN) pour la mesure de l'ozone : $\geq 2500\text{ m}$

Par extrapolation, nous pouvons estimer une portée d'environ 3500m.

5.4. Interférence de l'ozone

L'ozone possède une spectre d'absorption dans l'U.V. assez large, et ne présentant pas de résonances (cf. chapitre 2). Aussi interfère-t-il de manière importante avec la mesure des autres polluants. Néanmoins, les coefficients d'interférence sont connus, et l'erreur de mesure peut donc être corrigée en effectuant une mesure DIAL d'ozone avant celle du polluant que l'on souhaite détecter (cf. plus haut, § 3.5).

L'étude de l'interférence de l'ozone a été effectuée sur la mesure DIAL du SO_2 et du toluène. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant:

POLLUANT	conc ^o d'ozone dans la cellule		Réponse Lidar		Sigma (sur 1km) (mg/m3 à 30°C)	coeff. d'interférence théorique (en %)	coeff. d'interf. expérimental (en%)	incertitude absolue (en%)	Météo	Nb de mesures
	(PPM)	idem (mg/m3, 30°C)	(mg/m3 à 30°C)	(mg/m3 à 30°C)						
SO2	75,8	146,4	-62,59	22,16		-46%	-42,8	-15	pluie fine + nuages	37
lambdaON = 286,9 nm	77,4	149,5	-59,59	22,93		-46%	-39,9	-15	pluie fine + nuages	16
lambdaOFF = 286,3 nm										
						moyenne:	-41,3	-15		
mesures du zéro	0	0,0	-0,37	16,13					pluie fine + nuages	26
	0	0,0	-9,29	20,46					pluie fine + nuages	20
Toluène	76,8	148,3	-131,96	12,22		-81%	-89,0	-8	brume + humidité	10
lambdaON =266,9 nm	75,9	146,6	-120,75	17,18		-81%	-82,4	-12	brume + humidité	10
lambdaOFF=266,1 nm	49,8	96,2	-67,96	14,09		-81%	-70,7	-15	brume + humidité	14
	77	148,7	-120,8	14,51		-81%	-81,2	-10	Soleil, visibilité	16
	104,2	201,2	-168,91	7,71		-81%	-83,9	-4	Soleil, visibilité	14
	77,2	149,1	-126,92	12,97		-81%	-85,1	-9	Soleil, visibilité	18
						moyenne:	-82,1	-9,5		
mesures de zéro		0,0	4,93	8,96					Soleil, visibilité	17

Tableau 6: Etude de l'interférence de l'ozone sur la mesure du SO_2 et du toluène

Malgré des conditions météorologiques pas toujours favorables, l'interférence mesurée reste proche du coefficient d'interférence théorique.

L'étude de l'interférence de l'ozone sur la mesure du benzène a également été menée, mais les résultats sont erronés du fait d'un mauvais choix des longueurs d'onde DIAL pour le benzène (cf. chapitre précédent).

L'interférence de l'ozone sur la mesure du NO_2 n'a pas pu être menée faute de temps.

5.5. Conclusion pour l'ozone

Lors de cette étude, les principales caractéristiques du LIDAR ELIGHT 510M ont pu être déterminées pour la mesure de l'ozone, et les résultats sont satisfaisants:

- La réponse du LIDAR/DIAL en fonction des concentrations engendrées dans la cellule est linéaire jusqu'à 157 ppm (environ $300 \mu\text{g.m}^{-3}$).
- La limite de détection est estimée entre 4 et $6 \mu\text{g.m}^{-3}$. ELIGHT la prévoyait plus petite, environ $2 \mu\text{g.m}^{-3}$, mais cela peut-être lié aux conditions climatiques durant l'étude, ou à l'inhomogénéité de l'ozone dans l'atmosphère.
- La première estimation de la portée du LIDAR pour la mesure de l'ozone donnée par ELIGHT était de 2100m. Nous avons évalué celle-ci supérieure ou égale à 2500m (environ 3500m).
- Les mesures d'interférence de l'ozone sur le SO_2 et le toluène sont bien en accord avec les coefficients théoriques.

6. Résultats de l'évaluation pour la mesure DIAL du toluène (C₇H₈)

Les campagnes d'évaluation pour la mesure du toluène et du benzène ont été effectuées du 31 août au 19 septembre 2000, sur le site de l'INERIS.

Les concentrations en toluène et benzène générées dans la cellule de calibrage ont été mises en œuvre à l'aide d'un diluteur par buses soniques de marque SONIMIX. Cet appareil, qui possède un certificat d'étalonnage daté du 21 décembre 1999, garantit une précision de concentration (débit) meilleure que 2%.



Figure 21: photographie du diluteur SONIMIX utilisé pour générer les concentrations de benzène et de toluène

rappel: les longueurs d'onde DIAL utilisées dans le LIDAR Elight 510M pour la mesure du toluène sont les suivantes:

$$\begin{aligned}\lambda_{\text{ON}} &= 266,9 \text{ nm} \rightarrow \sigma(\lambda_{\text{ON}}) = 13,9 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2 \\ \lambda_{\text{OFF}} &= 266,1 \text{ nm} \rightarrow \sigma(\lambda_{\text{OFF}}) = 2 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2 \Rightarrow \Delta\sigma = 11,9 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2\end{aligned}$$

Les durées d'acquisition sont de l'ordre de la minute, et la résolution des mesures est de 1km (sur le domaine 400m-1400m).

6.1. courbe de linéarité - calibrage

L'étude de la linéarité a été effectuée pour des concentrations variant de 0 à 55 ppm (soit environ 200 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$):

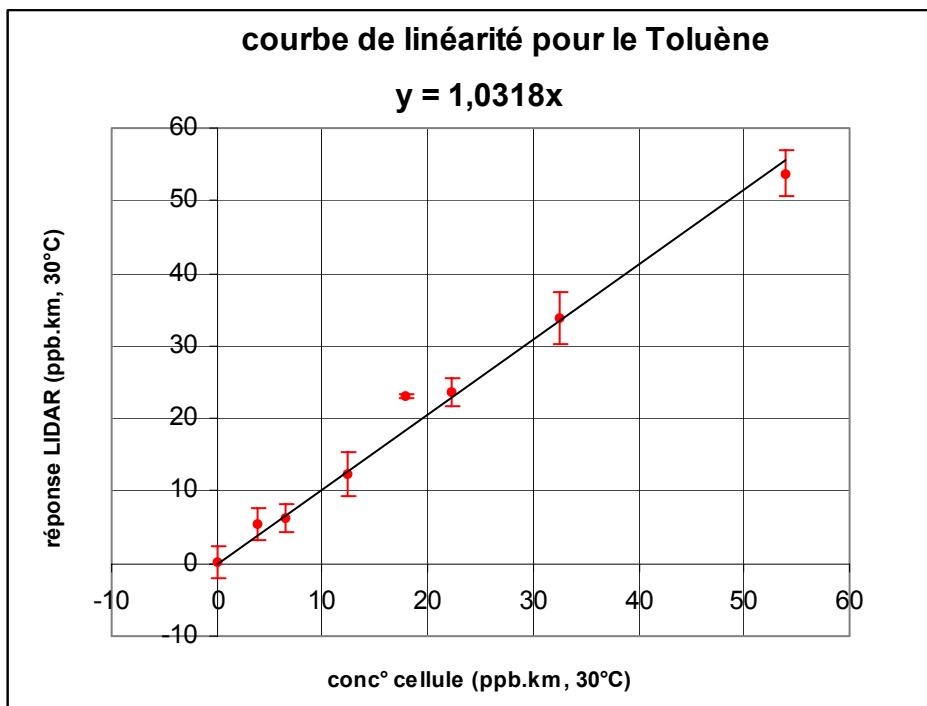
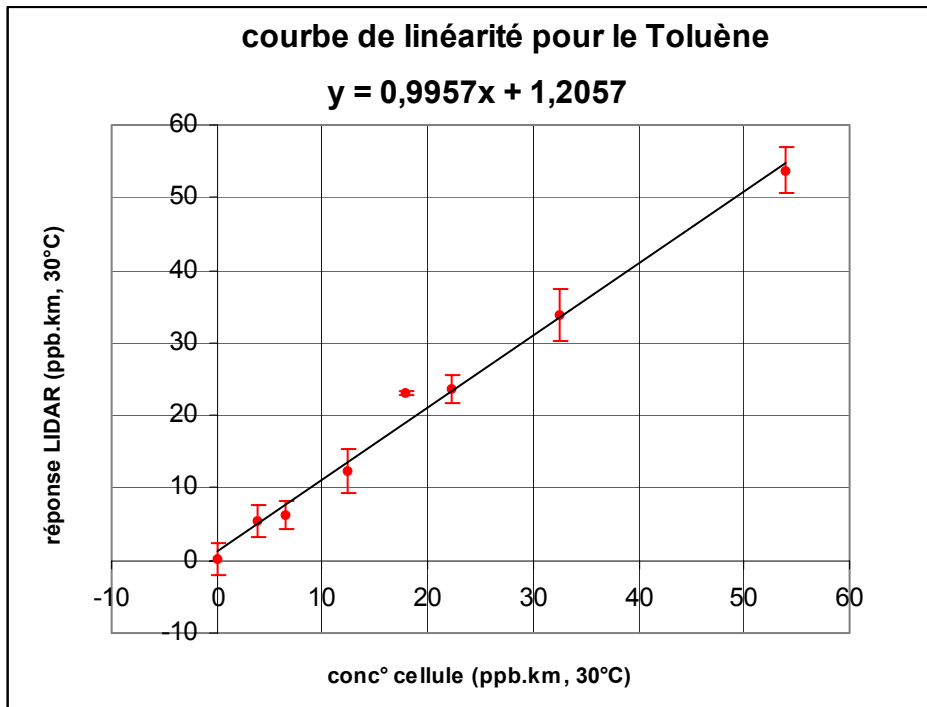


Figure 22: Etude de la linéarité du LIDAR Elight 510M pour la mesure du toluène

La pente de la courbe est proche de l'unité, que l'on fixe ou non l'origine à zéro.

L'ajustement linéaire avec les deux paramètres de la droite pouvant varier, donne une concentration à l'origine de 1,2 ppb.km, inférieure à la limite de détection (voir prochain paragraphe).

Nous pouvons donc dire que la linéarité et le calibrage du LIDAR Elight 510M pour la mesure du toluène sont très satisfaisants.

6.2. Limites de quantification

6.2.1. Selon la norme X20-300

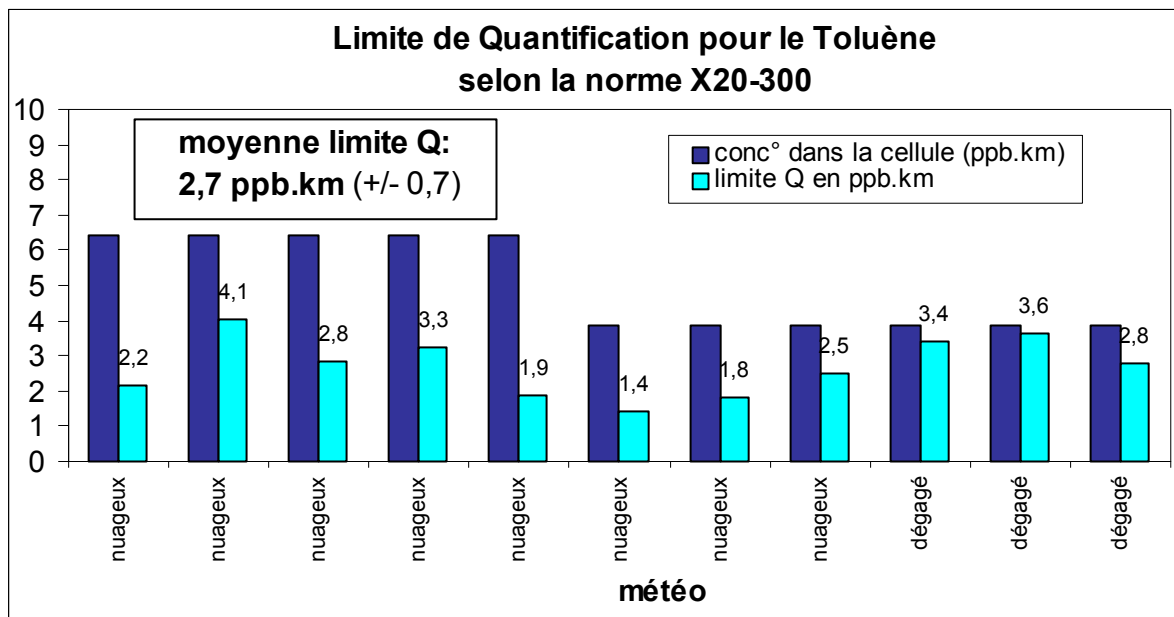


Figure 23: Limite de quantification pour le toluène selon la norme X20-300

Les résultats ne fluctuent pas beaucoup. La limite de détection estimée est nettement inférieure à celle donnée par ELIGHT, à savoir $10 \mu\text{g.m}^{-3}.\text{km}$:

la *limite de quantification* selon la Norme X20-300 pour la mesure du toluène est de:

$$Q_{\text{quant}}^{\text{X20-300}} (\text{O}_3) = 2,7 \text{ ppb.km} \cong 10 \mu\text{g.m}^{-3}.\text{km} (\text{T}^\circ \text{ ambiante})$$

Soit une limite de détection de:

$$L_{\text{détect}}^{\text{X20-300}} (\text{O}_3) = 1,35 \text{ ppb.km} \cong 5 \mu\text{g.m}^{-3}.\text{km} (\text{T}^\circ \text{ ambiante})$$

6.2.2. Avec un gaz de zéro dans les deux cellules

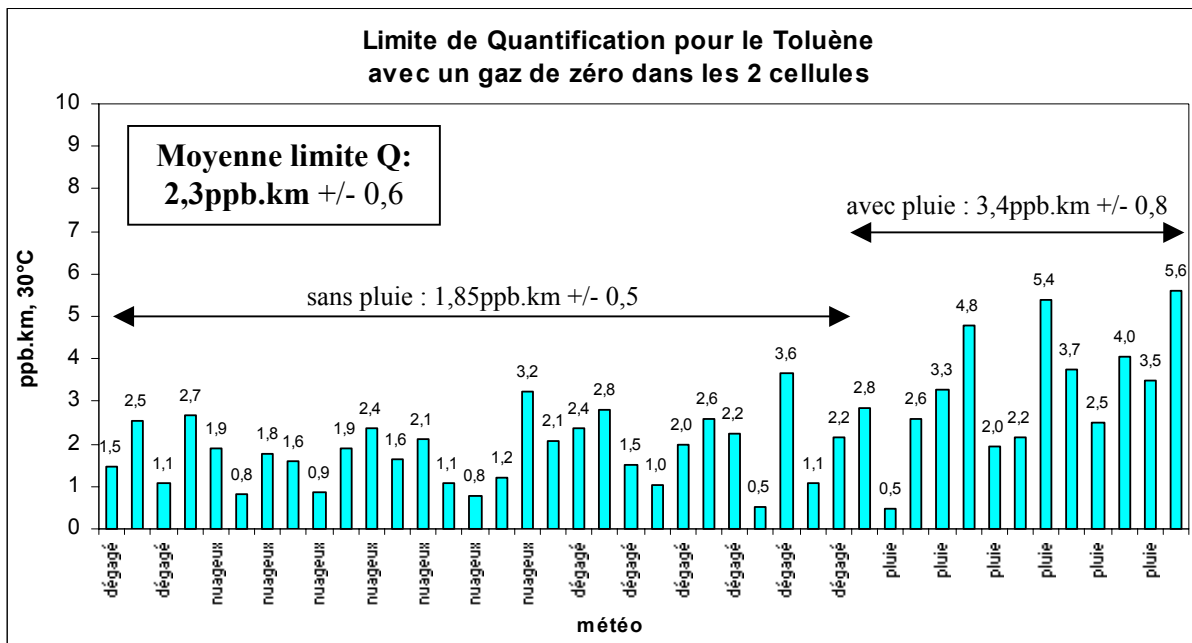


Figure 24: Limite de quantification pour le toluène avec un gaz de zéro dans les 2 cellules

Nous avons pu constater la différence des mesures par temps pluvieux ou non. Mais en moyenne, les résultats sont proches de ceux obtenus avec la première méthode:

Limite de quantification :

$$Q_{\text{quant}}^{\text{Zéro}} (\text{O}_3) = 2,3 \text{ ppb.km} \cong 8,5 \mu\text{g.m}^{-3}.\text{km} (\text{T}^\circ \text{ ambiante})$$

Limite de détection:

$$L_{\text{défect}}^{\text{Zéro}} (\text{O}_3) = 1,15 \text{ ppb.km} \cong 4,3 \mu\text{g.m}^{-3}.\text{km} (\text{T}^\circ \text{ ambiante})$$

6.2.3. En utilisant deux fois la même longueur d'onde ($\lambda_{ON} = \lambda_{OFF}$)

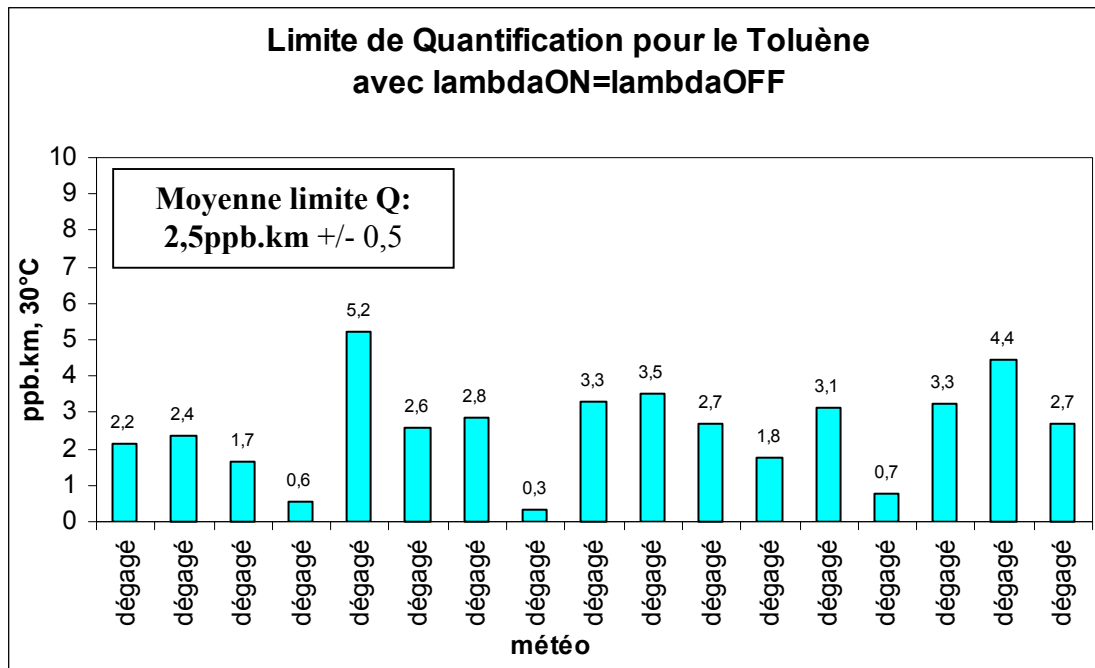


Figure 25: Limite de quantification pour le toluène avec $\lambda_{ON} = \lambda_{OFF}$

Les mesures ont été effectuées avec une concentration nulle, sauf pour les 2 avant derniers essais, où la cellule contenait 22 ppm ($82 \mu\text{g.m}^{-3}$) de toluène. Les résultats sont similaires à ceux de deux autres méthodes:

Limite de quantification :

$$Q_{\text{quant}}^{\text{ON=OFF}} (\text{O}_3) = 2,5 \text{ ppb.km} \cong 9,5 \mu\text{g.m}^{-3}.\text{km} (\text{T}^\circ \text{ ambiante})$$

Limite de détection:

$$L_{\text{détect}}^{\text{ON=OFF}} (\text{O}_3) = 1,25 \text{ ppb.km} \cong 4,75 \mu\text{g.m}^{-3}.\text{km} (\text{T}^\circ \text{ ambiante})$$

6.3. Portée du LIDAR pour le toluène

La portée du LIDAR pour la mesure du toluène a été évaluée pour deux conditions climatiques différentes, avec les cellules remplies de gaz de zéro:

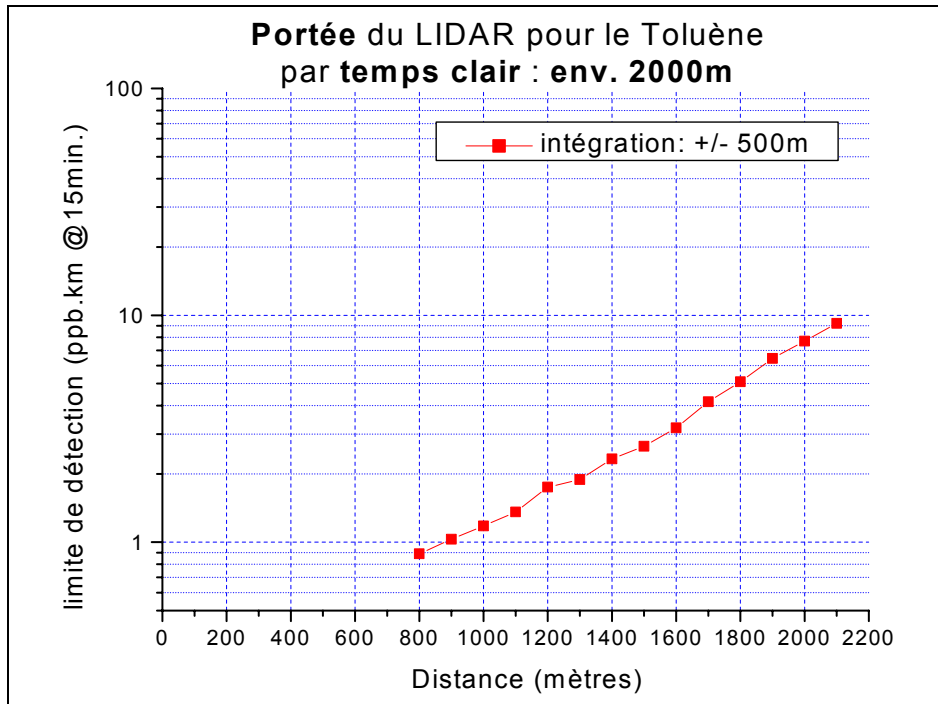


Figure 26: Evaluation de la portée du LIDAR pour le toluène par temps clair

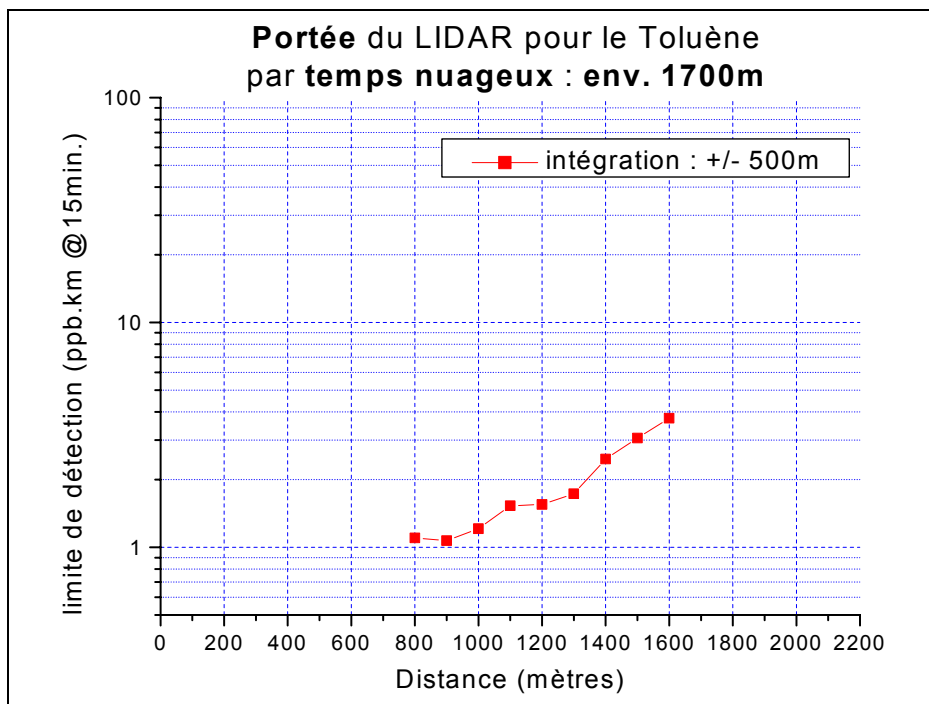


Figure 27: Evaluation de la portée du LIDAR pour le toluène par temps nuageux

Notre étude donne la même estimation de la portée du LIDAR 510M pour la mesure du toluène que le constructeur ELIGHT:

Portée conventionnelle (VDI/DIN) pour la mesure de l'ozone : ≥ 2500 m

Par temps nuageux et un peu pluvieux par contre, cette portée ne dépasse pas 1700 m.

6.4. Interférence du toluène

Le LIDAR de COPARLY n'étant disponible que pour une période de 20 jours pour effectuer son évaluation sur le toluène et le benzène, seules les études de l'interférence du toluène sur la mesure du SO₂, de l'ozone et du benzène ont pu être menées. Les mesures de l'interférence sur la mesure du benzène sont erronées pour les mêmes raisons que celles évoquées précédemment (mauvaises longueurs d'onde DIAL). Les résultats obtenus sont encore une fois très satisfaisants et sont présentés dans le tableau suivant:

Polluant	Conc° toluène dans la cellule		idem	réponse LIDAR		sigma	coeff. interférence théorique(%)	coeff. interférence expérimentale (%)	incertitude absolue (%)	Nombre mesures	météo
	ppb.km	µg/m3.km, 30°C		µg/m3.km, 30°C	µg/m3.km, 30°C						
OZONE	22,29	82,57		-2,24		3,87	0%	-2,7%	4,7%	16	dégagé
lambdaON (nm)	53,87	199,56		0,53		2,7		0,3%	1,4%	7	dégagé
286,3							moyenne=	-1,2%	3,0%		
lambdaOFF (nm)											
282,4											
Delta Sigma (cm ²)											
9,93E-19											
mesures de zéro	0	0,00		-9,86		4,84				11	dégagé
	0	0,00		9,6		6,59				16	dégagé
	0	0,00		-0,66		5,01				16	dégagé
	0	0,00		13,27		5,33				4	dégagé
		moyenne=		3,0875		5,4425					
SO2	22,29	82,57		4,8		9,63	0%	5,8%	11,7%	9	dégagé
lambdaON (nm)	53,87	199,56		-7,62		14,72		-3,8%	7,4%	7	dégagé
286,9							moyenne=	1,0%	9,5%		
lambdaOFF (nm)											
286,3											
Delta Sigma (cm ²)											
4,76E-19	0	0,00		-9,41		11,03				11	dégagé
	0	0,00		3,31		9,53				5	dégagé
mesures de zéro		moyenne=		-3,05		10,28					

Tableau 7: Etude de l'interférence du toluène sur la mesure du SO₂ et de l'ozone

6.5. Essais de reproductibilité

Durant cette campagne d'évaluation, des essais de reproductibilité ont été menés sur la mesure du toluène. Nous rappelons que la reproductibilité se base sur un arrêt général du système entre les séries de mesure: le LIDAR est arrêté en fin de journée, et remis en route chaque matin. La concentration en toluène générée pour ces essais était de 22,3 ppm, soit 82,6µg.m⁻³.

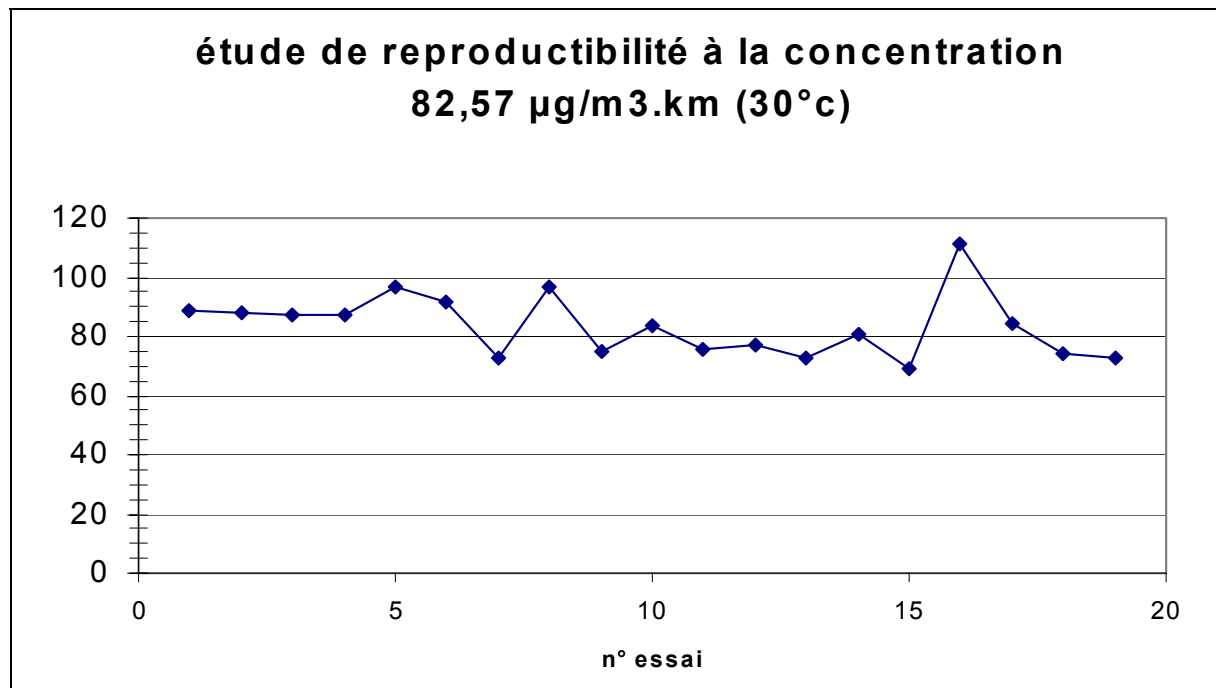


Figure 28: Essais de reproductibilité pour la mesure du toluène à 82,57 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

La moyenne des réponses LIDAR obtenus est de 83,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, et l'écart-type est d'environ 11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Nous pouvons donc estimer que le LIDAR ELIGHT 510M permet une bonne reproductibilité de la mesure.

6.6. Conclusion pour le toluène

- La réponse du LIDAR/DIAL en fonction des concentrations de toluène engendrées dans la cellule est linéaire jusqu'à 55 ppm (environ 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).
- La limite de détection a été estimée avec peu de variations entre 4 et 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, contre 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ donné par le constructeur ELIGHT.
- La portée conventionnelle du LIDAR 510M pour la mesure du toluène est évaluée à 2000m, comme le prévoyait ELIGHT.
- Nous n'avons pas trouvé d'interférence du toluène sur la mesure du SO_2 et de l'ozone, en accord avec les coefficients théoriques.
- Les essais de reproductibilité menés sur la mesure du toluène sont très satisfaisants.

7. Résultats de l'évaluation pour la mesure DIAL du benzène (C₆H₆)

L'étude sur la mesure du benzène s'est effectuée uniquement sur 3 jours, le temps de finir l'évaluation sur le toluène, et de découvrir que le choix de ELIGHT pour les longueurs d'onde DIAL du benzène était erroné (cf. chapitre 2).

Rappel: les longueurs d'onde DIAL que nous avons utilisé pour la mesure du benzène sont les suivantes:

$$\lambda_{ON} = 259,1 \text{ nm} \rightarrow \sigma(\lambda_{ON}) = 15,5 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$$

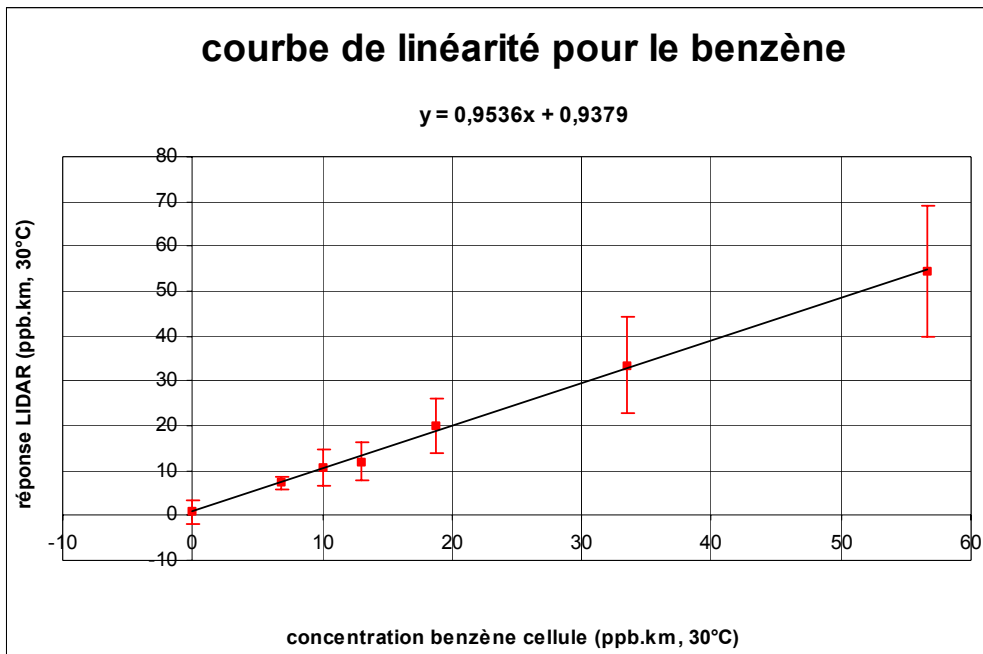
$$\lambda_{OFF} = 257,9 \text{ nm} \rightarrow \sigma(\lambda_{OFF}) = 0,4 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2 \quad \Rightarrow \Delta\sigma = 15,1 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$$

Les durées d'acquisitions étaient de l'ordre de la minute, et les mesures ont été intégrées sur 1km (domaine 400m-1400m).

Toutes les caractéristiques du LIDAR pour le benzène n'ont pas pu être évaluées, mais nous présentons les résultats obtenus, qui constituent une pré-évaluation pour ce gaz [Frejafon, 2000].

7.1. courbe de linéarité - calibrage

L'étude de la linéarité a été effectuée sur peu de points de mesures, ce qui explique l'importance des écarts-types reportés sur les figures suivantes:



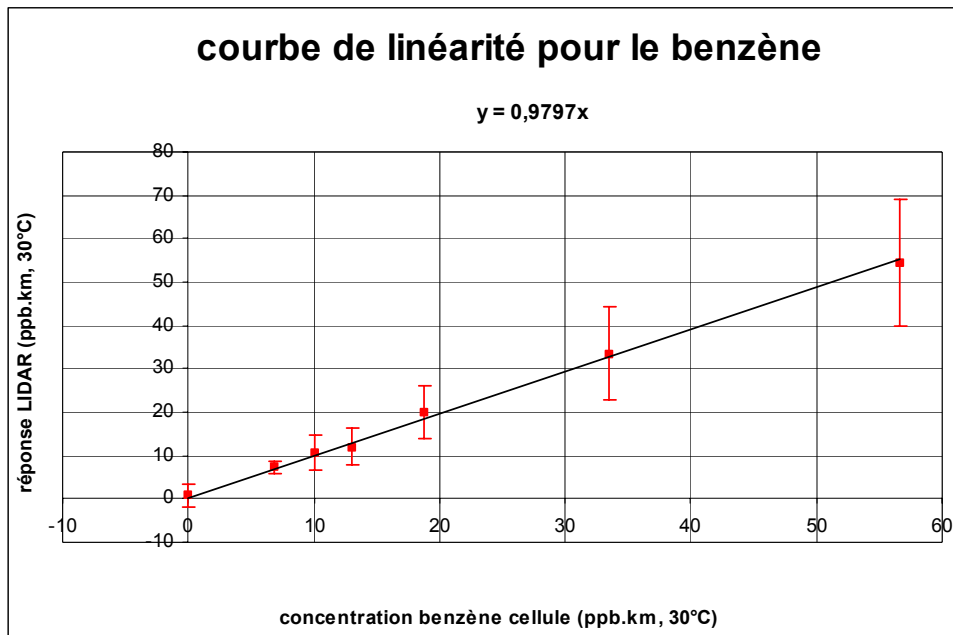


Figure 29: Etude de la linéarité du LIDAR Elight 510M pour la mesure du benzène

Malgré ces incertitudes, les valeurs mesurées par le LIDAR ne sont pas éloignées des concentrations en benzène générées dans la cellule (pentes proches de l'unité).

L'ordonnée à l'origine d'environ 1 ppb.km n'est pas considérée comme significative, compte tenu des résultats obtenus pour les limites de quantification et de détection (paragraphe suivant).

7.2. Limites de quantification

Faute de temps, cette limite n'a pu être déterminée que selon deux méthodes:

7.2.1. Selon la norme X20-300

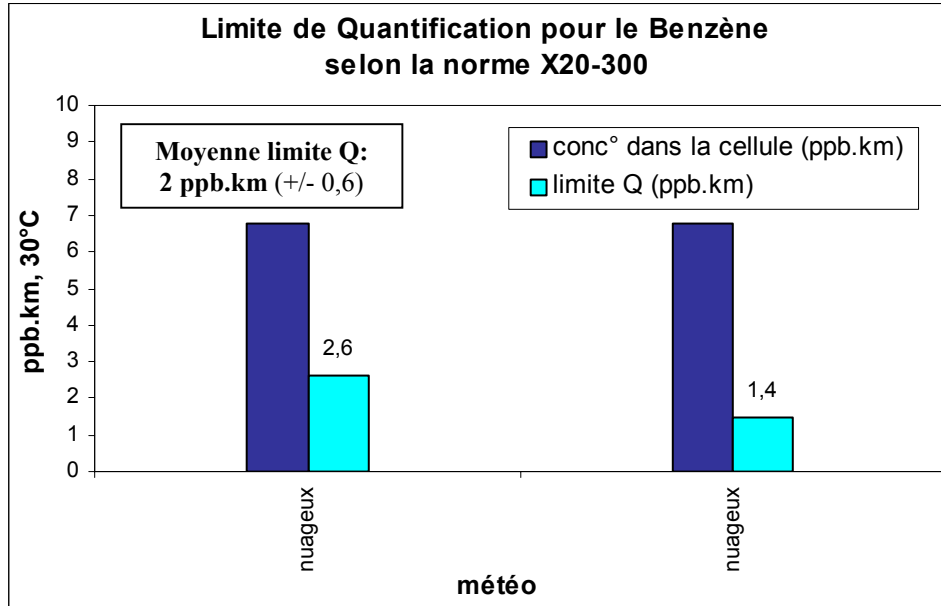


Figure 30: Limite de quantification pour le benzène selon la norme X20-300

Ces résultats ont été obtenus avec un total de 27 mesures.

Malgré les conditions climatiques peu favorables, nous estimons une limite de détection meilleure que celle donnée par ELIGHT ($10\mu\text{g.m}^{-3}$):

la *limite de quantification* selon la Norme X20-300 pour la mesure du toluène est de:

$$Q_{\text{quant}}^{\text{X20-300}}(\text{O}_3) = 2 \text{ ppb.km} \cong 6,4 \mu\text{g.m}^{-3}.\text{km} (\text{T}^\circ \text{ ambiante})$$

Soit une limite de détection de:

$$L_{\text{détect}}^{\text{X20-300}}(\text{O}_3) = 1 \text{ ppb.km} \cong 3,2 \mu\text{g.m}^{-3}.\text{km} (\text{T}^\circ \text{ ambiante})$$

7.2.2. Avec un gaz de zéro dans les deux cellules

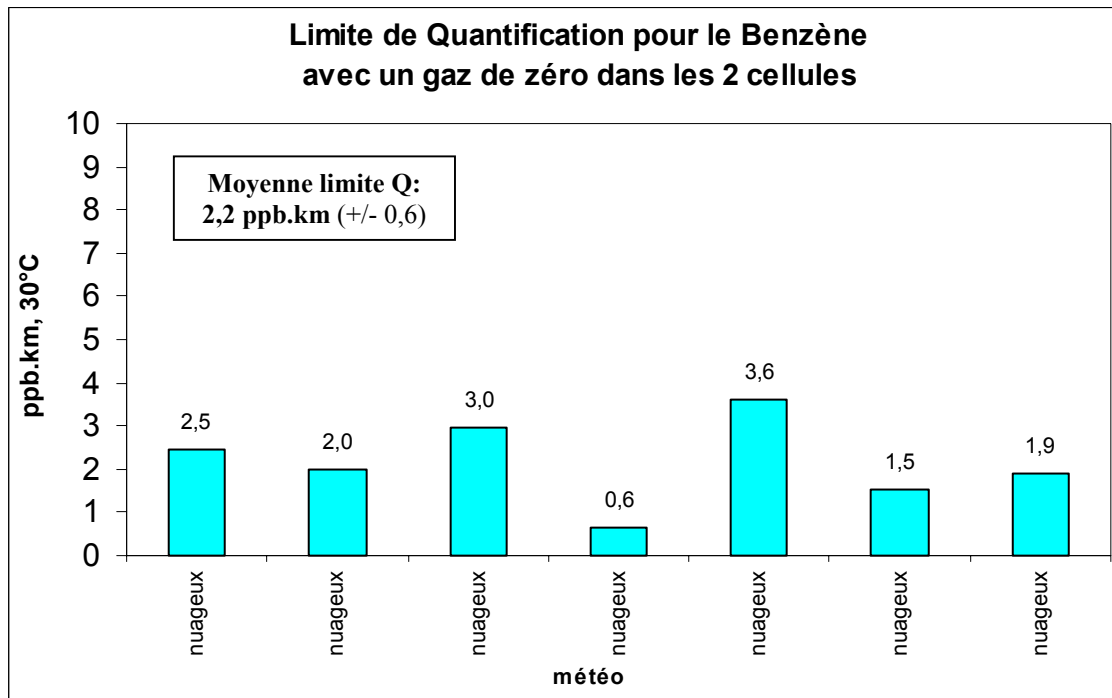


Figure 31: Limite de quantification pour le benzène avec un gaz de zéro dans les 2 cellules

Le résultat est similaire avec la même incertitude:

Limite de quantification :

$$Q_{\text{quant}}^{\text{Zéro}}(\text{O}_3) = 2,2 \text{ ppb.km} \cong 6,8 \mu\text{g.m}^{-3}.\text{km} \text{ (T}^\circ \text{ ambiante)}$$

Limite de détection:

$$L_{\text{détect}}^{\text{Zéro}}(\text{O}_3) = 1,1 \text{ ppb.km} \cong 3,4 \mu\text{g.m}^{-3}.\text{km} \text{ (T}^\circ \text{ ambiante)}$$

7.2.3. En utilisant deux fois la même longueur d'onde ($\lambda_{\text{ON}} = \lambda_{\text{OFF}}$)

La limite de quantification avec $\lambda_{\text{ON}} = \lambda_{\text{OFF}}$ n'a pu être déterminée dans le temps imparti. Cette étude complémentaire devra être réalisée plus tard.

7.3. Portée du LIDAR pour le benzène

Les conditions météorologiques nuageuses durant les 3 jours n'ont pas permis d'avoir la visibilité suffisante pour évaluer la portée conventionnelle.

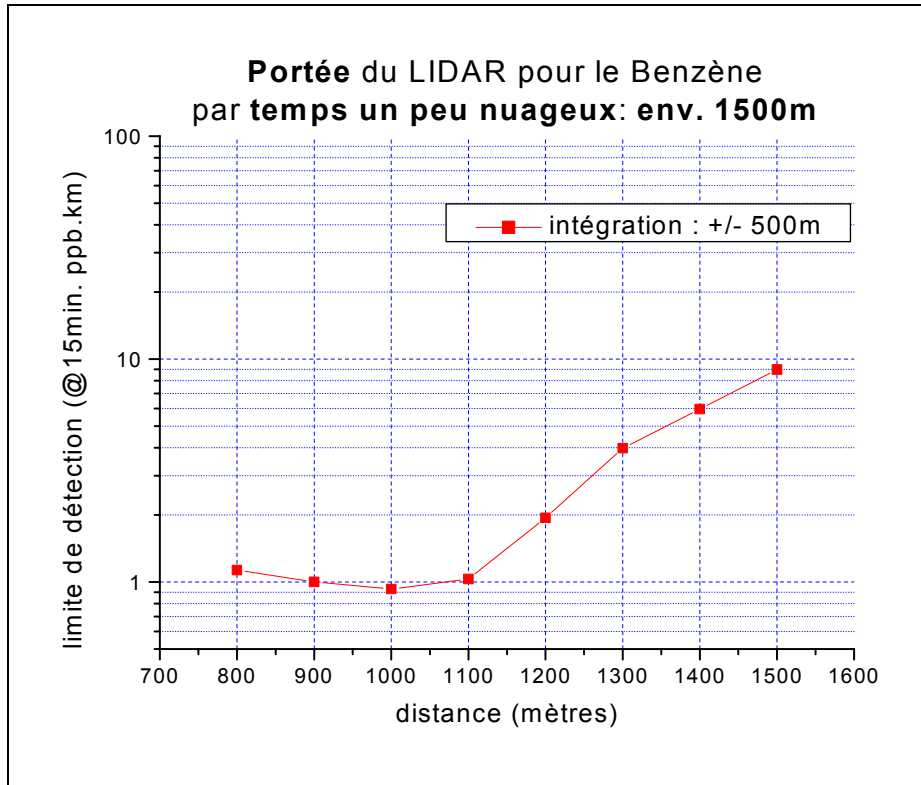


Figure 32: Evaluation de la portée du LIDAR pour le toluène par temps nuageux

Seule la portée du LIDAR en situation climatique nuageuse a pu être estimée à 1500m.

Cette valeur est néanmoins proche de celle donnée par ELIGHT, à savoir 1600m. Compte tenu des résultats obtenus pour le toluène, nous pouvons penser que la portée conventionnelle se situe entre 1600m et 2000m.

7.4. Conclusion pour le benzène

- Le LIDAR semble posséder une réponse linéaire vis à vis de la mesure du benzène.
- La limite de détection pour la mesure du benzène est estimée en première approximation entre 3 et 4 $\mu\text{g.m}^{-3}$, inférieure à la valeur donnée par ELIGHT ($10\mu\text{g.m}^{-3}$).
- Une portée "efficace" d'environ 1500m a été estimée par temps nuageux. La portée conventionnelle estimée par ELIGHT de 1600m semble proche de la vraie valeur.

Ces quelques résultats constituent une pré-évaluation du LIDAR ELIGHT 510M pour la mesure du benzène. Une autre campagne d'évaluation sera nécessaire pour confirmer et compléter ces résultats. De plus, l'étude des interférences du benzène n'a pu être menée faute de temps.

8. Récapitulatif et conclusion

Nous pouvons résumer les principaux résultats obtenus sous forme d'un tableau:

	SO ₂	NO ₂	Ozone	Toluène	Benzène
Linéarité (ppb.km)	$y = 0,987x - 0,45$	$y = 1,07x + 9,8$	$y = 0,98x + 3,2$	$y = 0,99x + 1,2$	$y = 0,95x + 0,94$
Limite de détection (ELIGHT)	8 μg/m ³ .km	20 μg/m ³ .km	2 μg/m ³ .km	10 μg/m ³ .km	10 μg/m ³ .km
Limite de détection (INERIS)	Entre 2,1 et 8,7 μg/m ³ .km	Entre 12,2 et 15,8 μg/m ³ .km	Entre 4 et 5,7 μg/m ³ .km	Entre 4 et 5 μg/m ³ .km	Entre 3 et 4 μg/m ³ .km
Portée (ELIGHT)	2200m	2500m	2100m	1700m	1600m
Portée (INERIS)	2500m	≥2500m (4500m)	≥2500m (3500m)	2000m	1500m (avec nuages)

Tableau 8: Tableau récapitulatif des résultats de l'évaluation du LIDAR ELIGHT 510M effectuée par l'INERIS

La réponse du LIDAR/DIAL est donc linéaire pour tous les polluants qu'il mesure.

Les limites de détections sont globalement meilleures que celles estimées par le constructeur ELIGHT (sauf pour l'ozone).

La portée conventionnelle pour chaque polluant est également plus grande que l'estimation de ELIGHT, et est en générale supérieure ou égale à 2km (sauf peut-être pour le benzène).

Le travail que nous avons présenté constitue les premières évaluations des caractéristiques d'un LIDAR/DIAL selon les normes françaises. Il sera poursuivi par d'autres évaluations, notamment avec le LIDAR ELIGHT 510M dont l'INERIS a fait l'acquisition en décembre 2000.

Le lecteur pourra également retrouver le détail de tous ces résultats dans les rapports de l'INERIS référés ci-après.

9. Références

- Frejafon E., Y. Godet and A. Thomasson, "Evaluation du LIDAR 510M ELIGHT : Toluène et Benzène", rapport INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques) - Loi sur l'Air-convention 18/99 - EFr/YGo n°535, Verneuil en Hallate (2000)
- Godet Y., "Evaluation du LIDAR 510M ELIGHT", rapport INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques) - ADEME - MATE, Verneuil-en-Hallate (1998)
- Godet Y., A. Thomasson, M. Nominé and T. Ménard, "Etudes relatives aux analyseurs à long parcours optiques: LIDAR", rapport INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques) - Loi sur l'Air - Convention13/98, Verneuil-en-Hallate (1999)
- Ménard T., Y. Godet, M. Nomine, D. Weidauer and J.P. Wolf, Essais d'évaluation du LIDAR 510M, (Proceeding : 11th World Clean Air and Environment Congress, Durban vol4 - session 10A-4, 1998)
- Ménard T., Y. Godet, E. Vindimien and M. Nominé, "Préévaluation du LIDAR 510M commercialisé par ELIGHT GmbH", rapport INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques) - BCRD Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement - Convention 99-106, Verneuil-en-Hallate (1996)
- Ménard T., M. Nomine, V. Tetry and Y. Godet, "Evaluation technique des instruments à télédétection optique: DOAS et LIDAR", *Analysys Magazine*, 26, (9), pp.M55-M59 (1998).
- Ménard T. et al., "Calibrage et évaluation de systèmes LIDAR", *Poll.Atm.*, (oct-déc), pp.105-119 (1998).
- Milton M.J.T., P.T. Wood, R.H. Patridge and B.A. Goody, calibration of DIAL and open path system using external gas cells, (Proceeding : EUROPTO, SPIE,2506, 680-688, 1995)
- Ulbricht M., P. Rairoux, J. Reif, D. Weidauer and J.P. Wolf, "Calibration procedures of LIDAR systems", *SPIE*, 2112, pp.1994-1997 (1993).
- VDI-DIN, VDI-RICHTLINIEN VD 4210 , (Beurth Verlag, Berlin, 1997).
- Weidauer D., LIDAR calibration with internal gas cells, (Proceeding : Evironsense Symposium, Munich 1998)

Chapitre 4: Caractérisation optique de particules aérosols (diesel) issues d'un échappement moteur

- Plan du chapitre 4 -

1. THEORIE DE LA DIFFUSION DE LA LUMIERE	135
1.1. RAPPELS ELECTROMAGNETIQUES	135
1.2. CAS DES PARTICULES SPHERIQUES : LA THEORIE DE LORENTZ – MIE	136
1.3. LIMITE DE LA PARTICULE PETITE DEVANT LA LONGUEUR D'ONDE: DIFFUSION RAYLEIGH	139
1.4. CAS DES AEROSOLS TYPE SUIE (DIESEL) : THEORIES FRACTALES.....	141
1.4.1. <i>Sans interaction entre les monomères</i>	142
1.4.2. <i>Avec interaction entre les monomères</i>	144
2. CARACTERISTIQUES DES PARTICULES DE SUIE ISSUES D'UNE COMBUSTION	147
2.1. MODELES DE NUCLEATION.....	147
2.2. CARACTERISTIQUES (DIMENSIONS FRACTALES, TAILLES, INDICES,...)	147
2.3. CARACTERISATION OPTIQUE.....	149
3. EXPERIENCE DE DIFFUSION MULTISPECTRALE SUR DES PARTICULES DIESEL.....	151
3.1. DESCRIPTION DE L'EXPERIENCE ET DES MESURES EFFECTUEES	151
3.2. ANALYSE GRANULOMETRIQUE ET CHIMIQUE.....	154
3.2.1. <i>Microscopie à fluorescence RX</i>	154
3.2.2. <i>Microscopie électronique à balayage (SEM)</i>	155
3.3. MESURES MULTISPECTRALES ET ANALYSE DES RESULTATS.....	158
3.3.1. <i>Comparaison des mesures avec et sans analyseur</i>	158
3.3.2. <i>Mesures du rapport de dépolarisation</i>	161
3.3.3. <i>Mesures dans l'U.V.</i>	163
4. CONCLUSION ET PERSPECTIVES	167
5. REFERENCES	168

Ce chapitre est consacré à une étude qui a été menée tout au long de la thèse avec les membres de l'équipe du LASIM (V.Boutou, C.Favre et J.P.Wolf), parallèlement aux évaluations du LIDAR, concernant la diffusion de la lumière par des particules émises à l'échappement d'un moteur diesel. Cette étude présente des intérêts certains pour la caractérisation optique de la taille, la forme et la concentration des aérosols urbains tels que les particules diesel, notamment pour des applications LIDAR aérosol [Rambaldi, 1997 ; Mondelain, 2000 ; Thomasson, 2000]. De plus, la compréhension de la dépendance spectrale des aérosols complexes rencontrés en milieu urbain est essentielle pour connaître les interférences que ces particules peuvent créer sur des mesures optiques, type LIDAR, et pouvoir apporter les corrections nécessaires. Dans le prochain chapitre, nous verrons effectivement que les aérosols urbains interfèrent sur les mesures DIAL de l'ozone, et des mesures d'aérosols par LIDAR seront également présentées. Les notions théoriques introduites ici serviront donc à ces deux chapitres.

Une première partie est consacrée à la description de la diffusion de la lumière par des particules: nous rappelons les théories électromagnétiques des diffusions Rayleigh et Mie, puis nous introduisons le lecteur à des modèles de diffusion plus complexes, qui prennent en compte la forme fractale caractéristique des particules carbonées issues d'une combustion (flamme, moteur...) [Sorensen, 1991 ; Botet, 1992]. La deuxième partie mentionne les notions principales déjà connues et expérimentées concernant la caractérisation des suies. Puis, nous présentons la partie expérimentale qui a été imaginée et mise en place pour tester les modèles théoriques. L'analyse des résultats est effectuée en collaboration avec Robert Botet¹, qui développe des théories sur la diffusion de la lumière par des particules fractales avec interactions intra-agrégat.

¹ Directeur de Recherche au CNRS de l'Université Paris-Sud, Laboratoire de Physique des Solides (Orsay)

1. Théorie de la diffusion de la lumière

1.1. Rappels électromagnétiques

La diffusion de la lumière par une particule dépend de la taille, de la forme et de la nature de cette dernière. Pour une particule donnée, on peut connaître le champ électromagnétique (interne et externe) issu de l'action d'une onde plane monochromatique sur celle-ci. D'une façon générale cela équivaut à résoudre les équations de Maxwell en tout point où les susceptibilités électrique et magnétique sont continues, i.e. à l'intérieur et à l'extérieur de la particule. A l'interface, la discontinuité impose de fixer des conditions au bord de conservation de l'énergie pour les champs électrique et magnétique (particule non chargée) [Bohren, 1983]:

$$\text{Eq. 1} \quad (\vec{E}_{\text{int}} - \vec{E}_{\text{ext}}) \times \vec{dS} = (\vec{H}_{\text{int}} - \vec{H}_{\text{ext}}) \times \vec{dS} = \vec{0}$$

(où \vec{dS} est l'élément de surface orienté, unitaire, à l'interface entre les milieux intérieur et extérieur)

L'équation ci-dessus est linéaire, il est donc possible de construire des solutions par combinaison linéaire de solutions particulières. Ainsi, il suffira de traiter deux polarisations incidentes sur la particule, pour en déduire les solutions de toutes les polarisations possibles.

Pour la détection d'aérosols atmosphériques, nous nous intéressons principalement à la diffusion à grande distance (R) de la particule. Le champ électrique est alors essentiellement transversal, et peut être décrit par ses composantes complexes de polarisation parallèle et perpendiculaire au plan de diffusion : $E_{//}$ et E_{\perp} . Dans un cas particulier du vecteur de Stokes, les ondes émergente (indice: e) et incidente (i) sont reliés par :

$$\text{Eq. 2} \quad \begin{bmatrix} E_{//,e} \\ E_{\perp,e} \end{bmatrix} = \frac{e^{i \cdot k \cdot (R-z)}}{-i \cdot k \cdot R} \cdot \begin{bmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_{//,i} \\ E_{\perp,i} \end{bmatrix}$$

$$k = \frac{2 \cdot \pi}{\lambda} = \frac{2 \cdot n_{\text{ext}} \cdot \pi}{\lambda_{\text{vide}}}$$

où les S_j sont les éléments de la matrice de diffusion.

R est la distance par rapport à la particule,

z la composante de R suivant la direction de propagation de l'onde incidente

et λ sa longueur d'onde dans le milieu extérieur d'indice n_{ext} .

L'étude de la diffusion se ramène alors à la détermination des composantes S_j de la matrice de diffusion, qui dépendent généralement des angles θ et ϕ formés par les vecteurs incident et diffusé (cf. Figure 1 ,où k_i et k_s sont les vecteurs d'onde respectivement incident et diffusé, et les vecteurs "e" sont unitaires)

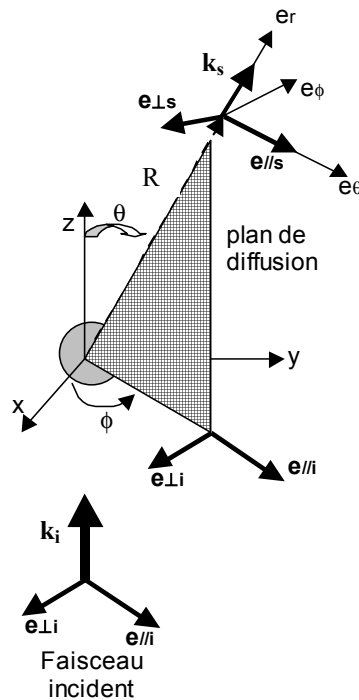


Figure 1: Schéma angulaire d'un processus de diffusion par une particule sphérique d'une onde incidente monochromatique et polarisée

Dans les processus de diffusion, l'intensité de l'onde incidente I_i va être :

- en partie absorbée par la particule (on notera P_{abs} la puissance correspondante)
- en partie diffusée par la particule (on notera P_{diff} la puissance correspondante)

On peut alors caractériser l'extinction de puissance engendrée par une particule comme étant :

Eq. 3
$$P_{ext} = P_{abs} + P_{diff}$$

On peut également définir les sections efficaces (σ en cm^2) et les facteurs d'efficacité (Q sans dimension) pour la diffusion, l'absorption et l'extinction par les relations suivantes [Bohren, 1983]:

Eq. 4
$$\sigma_x = \frac{P_x}{I_i} \quad \text{et} \quad Q_x = \frac{P_x}{I_i \cdot S}$$

(où l'indice x est mis pour absorption, extinction ou diffusion)

S étant la surface de la particule, projetée dans le plan orthogonal à la direction de propagation de l'onde incidente (e.g. $S = \pi \cdot r_0^2$ pour une sphère de rayon r_0)

1.2. Cas des particules sphériques : la théorie de Lorentz – Mie

Le problème introduit précédemment ne possède des solutions analytiques que dans des cas très particuliers, comme par exemple lorsque la particule est sphérique. La solution de ce dernier cas fut donnée par G. Mie au début du XX^e siècle [Mie, 1908]. Le modèle présente l'intérêt de pouvoir décrire toutes les particules liquides, en suspension dans l'atmosphère. Il est également utilisé, en première approximation, dans l'étude de nombreuses particules solides, notamment pour des ensembles de

particules distribués de façon aléatoire. Nous allons maintenant décrire brièvement le fondement de cette solution analytique dans le cas d'une particule sphérique [Bohren, 1983 ; Barber, 1988] :

Une particule sphérique, de rayon r_0 , plongée dans un milieu d'indice n_{ext} et exposée à une radiation lumineuse plane, continue et de longueur d'onde λ_{vide} , peut être caractérisée par son indice complexe n_0 et son paramètre de taille Γ :

$$\text{Eq. 5} \quad \Gamma = k \cdot r_0 = \frac{2 \cdot \pi \cdot n_{ext} \cdot r_0}{\lambda_{vide}} = \frac{2 \cdot \pi \cdot r_0}{\lambda}$$

On peut également définir un indice de réfraction relatif m :

$$\text{Eq. 6} \quad m = \frac{n_0}{n_{ext}}$$

La symétrie de révolution d'une telle particule, interdit la présence de termes non diagonaux dans la matrice de diffusion :

$$\text{Eq. 7} \quad \begin{bmatrix} E_{//,e} \\ E_{\perp,e} \end{bmatrix} = \frac{e^{i \cdot k \cdot (R-z)}}{-i \cdot k \cdot R} \cdot \begin{bmatrix} S_2(\theta) & 0 \\ 0 & S_1(\theta) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_{//,i} \\ E_{\perp,i} \end{bmatrix}$$

Cette symétrie traduit de ce fait qu'il n'y a pas (ou très peu) de dépolarisation lors de la diffusion par une particule sphérique.

Compte tenu de cette symétrie sphérique, et en particulier des conditions au bord, La solution pourra alors se décomposer sur la base des harmoniques sphériques, fournissant une solution analytique au problème.

Soit $I_d(\theta, \varphi)$ l'intensité diffusée par une sphère, à la distance R dans une direction (θ, φ) , lorsqu'elle est illuminée sous une intensité incidente I_i :

$$\text{Eq. 8} \quad I_d(\theta, \varphi) = \frac{I_i}{k^2 \cdot R^2} \left(|S_1(\theta)|^2 \cdot \sin^2(\varphi) + |S_2(\theta)|^2 \cos^2(\varphi) \right)$$

dont les coefficients $S_1(\theta)$ et $S_2(\theta)$ sont, dans le cas d'une sphère :

$$\text{Eq. 9} \quad S_1(\theta) = \sum_{p=1}^{+\infty} \frac{2 \cdot p + 1}{p \cdot (p + 1)} \cdot (a_p \cdot \pi_p + b_p \cdot \tau_p) \quad (\text{polarisation parallèle})$$

$$S_2(\theta) = \sum_{p=1}^{+\infty} \frac{2 \cdot p + 1}{p \cdot (p + 1)} \cdot (a_p \cdot \tau_p + b_p \cdot \pi_p) \quad (\text{polarisation perpendiculaire})$$

où les coefficients de diffusion a_p et b_p sont définies à partir des fonctions de Ricatti-Bessel et de Hunkel, et de l'indice de réfraction relatif m [Bohren, 1983 p.101], et τ_p et π_p à partir des Polynômes de Legendre de degré p [Bohren, 1983 p.94] [Courant, 1953 p.326].

Les sections efficaces de diffusion (diff), d'extinction (ext) et de rétrodiffusion (π) sont alors données par (cas particulier de la sphère n'ayant pas d'influence sur la polarisation de la lumière incidente) [Bohren, 1983 p.190] :

$$\text{Eq. 10} \quad \sigma_{diff} = \frac{2 \cdot \pi}{k^2} \cdot \sum_{p=1}^{+\infty} (2 \cdot p + 1) \cdot (|a_p|^2 + |b_p|^2)$$

$$\text{Eq. 11} \quad \sigma_{ext} = \frac{2 \cdot \pi}{k^2} \cdot \sum_{p=1}^{+\infty} (2 \cdot p + 1) \cdot \text{Re}(a_p + b_p)$$

$$\text{Eq. 12} \quad \sigma_{\pi} = \frac{\pi}{k^2} \cdot \left| \sum_{p=1}^{+\infty} (2 \cdot p + 1) \cdot (-1)^n \cdot (a_p + b_p) \right|^2$$

On en déduit les différentes efficacités associées : $Q_i = \frac{\sigma_i}{S} = \frac{\sigma_i}{\pi \cdot r_0^2}$:

$$\text{Eq. 13} \quad Q_{diff} = \frac{2}{\Gamma^2} \cdot \sum_{p=1}^{+\infty} (2 \cdot p + 1) \cdot (|a_p|^2 + |b_p|^2)$$

$$\text{Eq. 14} \quad Q_{ext} = \frac{2}{\Gamma^2} \cdot \sum_{p=1}^{+\infty} (2 \cdot p + 1) \cdot \text{Re}(a_p + b_p)$$

$$\text{Eq. 15} \quad Q_{\pi} = \frac{1}{\Gamma^2} \cdot \left| \sum_{p=1}^{+\infty} (2 \cdot p + 1) \cdot (-1)^n \cdot (a_p + b_p) \right|^2$$

où, on le rappelle, Γ désigne le paramètre de taille (Eq. 5) : $\Gamma = \frac{2 \cdot \pi \cdot r_0}{\lambda} = k \cdot r_0$

d'autre part (Eq. 3 et Eq. 4): $Q_{abs} = Q_{ext} - Q_{diff}$

Il est possible de calculer numériquement les expressions ci-dessus. Ces calculs sont longs et nécessitent un pas d'intégration très fin afin de limiter les divergences des fonctions qui interviennent. De nombreux auteurs ont néanmoins obtenu des algorithmes stables en utilisant les limites asymptotiques de ces fonctions divergentes [Wiscombe, 1980 ; Toon, 1981 ; Bohren, 1983].

Le diagramme de diffusion $I_d(\theta, \varphi)$ en représentation angulaire, présente alors des oscillations dues à des interférences entre les rayons diffusé, transmis et réfléchi (cf. Figure 2 ci-après). On peut montrer que le nombre de maxima augmente avec le paramètre de taille. A partir de ce diagramme de diffusion, on peut alors remonter aux caractéristiques fondamentales de la particule diffusante, à savoir son rayon et son indice de réfraction qui peut être réel (particule non absorbante) ou complexe (particule absorbante).

Les résultats présentés ci-dessus ne sont applicables qu'à une particule sphérique et homogène. Ils s'appliquent certes à toutes les gouttes liquides présentes dans l'atmosphère, ainsi qu'à un grand nombre de particules quasi sphériques (supposées sphériques en première approximation), mais l'atmosphère contient de nombreux aérosols non sphériques et inhomogènes.

Pour des particules approchant tout de même la sphéricité, il existe des théories de diffusion, fondées sur une généralisation de la théorie de Mie appliquée à des sphères déformées ou "sphéroïdes", et utilisant une fonction de déformation par rapport au modèle de la goutte sphérique [Barber, 1975 ;

Latimer, 1978 ; Asano, 1979 ; Hovenac, 1991 ; Borghese, 1992]. Le diagramme de diffusion dépend alors de la forme et de l'orientation de la particule.

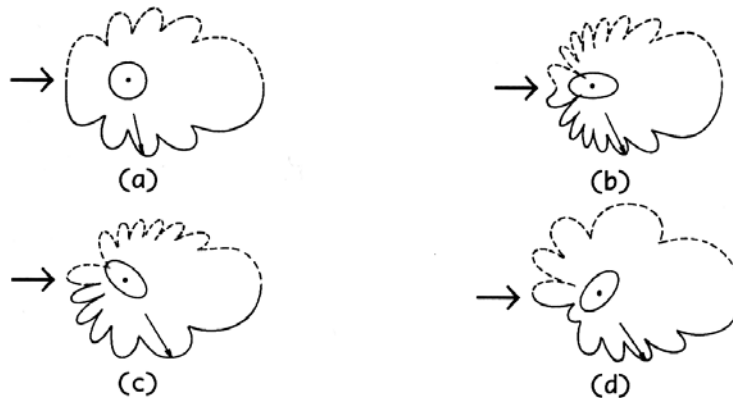


Figure 2 : diagramme angulaire de diffusion pour des sphéroïdes: (a) cas sphérique, (b) et (c) cas de sphéroïdes allongés, (d) cas d'une sphéroïde aplatie.

Concernant l'homogénéité, il est possible de considérer certains aérosols comme des sphères lacunaires ou sphères poreuses [Chylek, 1981]. On peut alors définir un indice de réfraction équivalent, qui tiendra compte de cette inhomogénéité [Jackson, 1975].

1.3. Limite de la particule petite devant la longueur d'onde: diffusion Rayleigh

Historiquement, Lord Rayleigh [Rayleigh, 1871] fut le premier à donner avec des considérations simples, la théorie de la diffusion de la lumière par les molécules et les petites particules, expliquant ainsi par exemple la couleur bleue du ciel. Sa théorie représente un cas limite de la théorie de Mie, pour des particules dont le rayon est très petit devant la longueur d'onde.

Considérons en effet maintenant le cas où le paramètre de taille Γ devient très petit devant l'unité. Ceci correspond aux très petites particules rencontrées dans l'atmosphère ou aux molécules vis à vis des longueurs d'onde visibles du Soleil. Le calcul se simplifie alors de façon sensible. En effet, une particule diélectrique, de petite taille devant la longueur d'onde, va créer à grande distance un champ électrique équivalent à celui créé par un dipôle. On estime alors que le champ électromagnétique de l'onde incidente est quasiment uniforme sur toute la particule (car $\lambda \gg r_0$), et qu'il crée un dipôle oscillant en phase avec l'onde incidente, à l'instar d'un dipôle moléculaire.

On peut de même connaître les expressions des efficacités d'absorption, de diffusion et de rétrodiffusion dans cette limite ($\Gamma \ll 1$ et pour une lumière incidente non polarisée), qui sont utilisées pour l'analyse des signaux LIDAR [Bohren, 1983] :

- L'efficacité d'absorption Rayleigh:

$$\text{Eq. 16} \quad Q_{abs}^{Ray} = \frac{\sigma_{abs}^{Ray}}{\pi \cdot r_0^2} = \frac{8 \cdot \pi \cdot r_0}{\lambda} \cdot \text{Im} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)$$

- L'efficacité de diffusion totale Rayleigh:

$$\text{Eq. 17} \quad Q_{diff}^{Ray} = \frac{\sigma_{diff}^{Ray}}{\pi \cdot r_0^2} = \frac{128 \cdot \pi^4 \cdot r_0^4}{3 \cdot \lambda^4} \cdot \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2$$

- L'efficacité d'extinction Rayleigh:

Eq. 18

$$Q_{ext}^{Ray} = Q_{diff}^{Ray} + Q_{abs}^{Ray}$$

- L'efficacité de rétrodiffusion Rayleigh:

Eq. 19

$$Q_{\pi}^{Ray} = \frac{\sigma_{\pi}^{Ray}}{\pi \cdot r_0^2} = \frac{64 \cdot \pi^4 \cdot r_0^4}{\lambda^4} \cdot \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \quad (\text{en sr}^{-1})$$

De sorte que le rapport entre les coefficient d'extinction α et de rétrodiffusion β Rayleigh, (fonctions des sections efficaces; cf. chapitre 2) est constant :

Eq. 20

$$\frac{\alpha^{Ray}}{\beta^{Ray}} = C^{ste} = \frac{8 \cdot \pi}{3} [sr]$$

Signalons tout de même la dépendance de l'intensité diffusée en fonction de la polarisation de la lumière incidente (Figure 3):

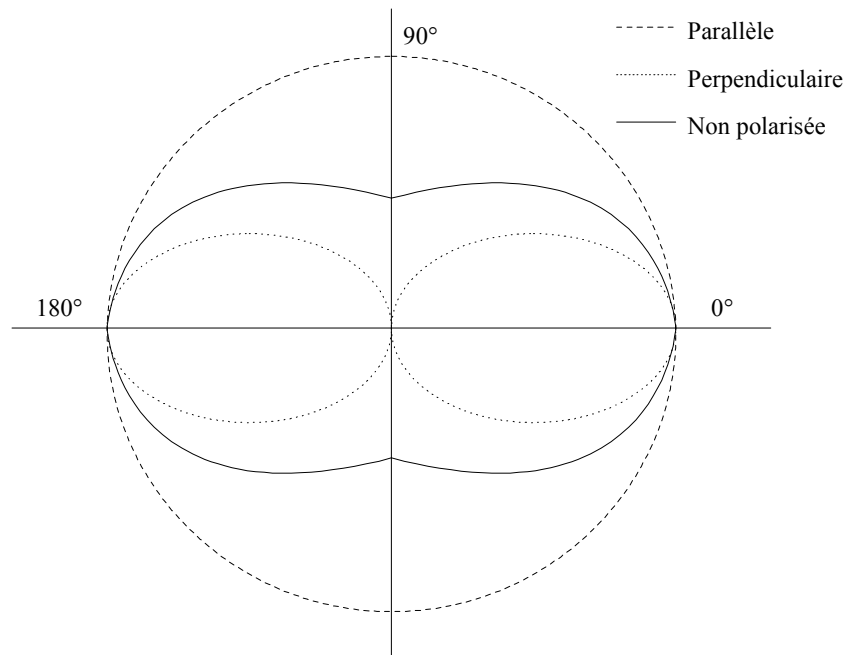


Figure 3: distribution angulaire de la lumière diffusée par une petite particule dans la limite de la diffusion Rayleigh, en fonction de la polarisation incidente

La principale caractéristique de la diffusion Rayleigh est sa dépendance en $1/\lambda^4$ qui favorise donc la diffusion des courtes longueurs d'onde: la couleur bleue du ciel par exemple provient de la diffusion de la lumière solaire par les molécules de l'atmosphère dans toutes les directions, les longueurs d'onde bleues ($\cong 400\text{nm}$) étant environ 16 ($=2^4$) fois plus diffusées que les rouges ($\cong 800\text{nm}$). De même, les couchers de soleil sont rouges car, étant donné l'épaisseur plus importante de la couche atmosphérique traversée par les rayons lumineux, les longueurs d'onde rouges nous parviennent préférentiellement, puisqu'elles sont nettement moins diffusées que les bleues. Enfin, nous retiendrons également que les particules petites devant la longueur d'onde ne dépolarisent que très peu la lumière incidente [Mesures, 1992].

1.4. Cas des aérosols type suie (diesel) : théories fractales

Nous venons de voir que les coefficients de diffusion optique des particules sont fortement corrélés à leur taille mais aussi à leur forme, et les théories de diffusion que nous venons de présenter ne sont valables que dans le cas de particules sphériques ou petites devant la longueur d'onde. Or, il est connu que les particules de suie produites par des combustions (flammes, échappements moteur,...), sont constituées de l'association de nombreux monomères qui s'agrègent entre eux et forment une particule de forme fractale [Berry, 1986 ; Sorensen, 1991 ; Köylü, 1995 ; Colbeck, 1997 ; Manickavasagam, 1997 ; Skillas, 1998 ; Xing, 1999].

Mandelbrot [Mandelbrot, 1983] fut le premier auteur à décrire le caractère fractal de certains objets. Une particule fractale peut être définie comme une association d'éléments identiques, ou *monomères*, avec une invariance d'échelle. On la caractérise par trois paramètres:

- une dimension fractale D_f , dont la valeur peut varier entre 1 et 3. Plus la dimension est élevée, plus l'image de l'agrégat sur un plan de projection est compacte. Comme nous le verrons plus loin, cette dimension fractale est liée au processus de formation (de nucléation) de l'agrégat, et est caractéristique de sa distribution de masse [Botet, 1995]. Au fur et à mesure que la dimension augmente, la particule passe d'un aspect filiforme à une structure plus compacte. Le nombre de plus proche voisins est également une fonction croissante de la dimension fractale.

La Figure 4 montre trois exemples de particules fractales :

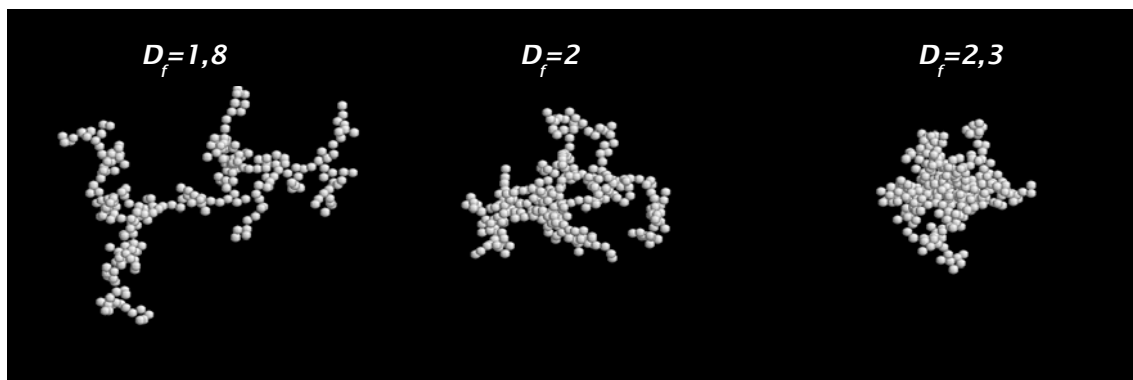


Figure 4: exemples de particules fractales de même nombre de monomère (256), mais de dimension fractale différentes (1,8 - 2 - 2,3)

- le rayon r_0 des monomères le constituant
- et un rayon de giration R_g , qui peut être vu comme le rayon quadratique moyen de la particule (si celle-ci à une croissance isotrope) :

Eq. 21
$$R_g^2 = \int (\vec{r} - \vec{r}_{CM})^2 n(\vec{r}) d\vec{r}$$

\vec{r}_{CM} étant la position du centre de masse de la particule $\vec{r}_{CM} = \int \vec{r} \cdot n(\vec{r}) d\vec{r}$,

et $n(\vec{r})$ la fonction densité normalisée du système de N monomères diffuseurs (repérés par leur position \vec{r}_i) :

$$\text{Eq. 22} \quad n(\vec{r}) = N^{-1} \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$$

(où δ est la fonction de Dirac)

Les autres caractéristiques décrivant l'objet fractal seront donc exprimées à l'aide de ces trois quantités : D , r_0 et R_g . Ainsi, par exemple, le nombre de monomères contenus dans l'agrégat de forme fractale est donnée par [Sorensen, 1991] [Dobbins, 1991] :

$$\text{Eq. 23} \quad N \cong k_0 \cdot \left(\frac{R_g}{r_0} \right)^D$$

Où k_0 , appelé le *pré-facteur fractal*, est de l'ordre de l'unité.

On constate donc par exemple, que pour un même rayon de giration un objet fractal de dimension fractale égale à 2 aura plus de monomères qu'un objet fractal filaire ($D=1$).

Enfin, la description nécessite aussi la définition d'un indice de réfraction complexe, la partie imaginaire prenant en compte l'absorption de la lumière par la particule fractale.

Les deux paragraphes suivants définissent des bases pour la compréhension de la diffusion de la lumière par des particules fractales, avec une théorie négligeant l'interaction entre les monomères [Sorensen] et une autre prenant en compte cette interaction [Botet].

1.4.1. Sans interaction entre les monomères

Il s'agit d'une théorie de champ moyen, connue sous le nom de théorie R.D.G-F.A. (Rayleigh-Debye-Gans for Fractal Aggregates). Elle néglige les diffusions multiples qui peuvent avoir lieu à l'intérieur de la structure fractale, mais offre une approche électromagnétique rigoureuse, suffisamment précise pour la description de la diffusion par des agrégats fractals [Sorensen, 2001].

Elle se base sur une approximation dipolaire (cf. diffusion Rayleigh) pour chaque monomère [Mulholland, 1999], en tenant compte d'un **facteur de structure optique** lié à la forme et aux caractéristiques de la particule [Gangopadhyay, 1991 ; Sorensen, 1994].

Soit un champ électromagnétique incident à la position \vec{r} d'une particule diffusante. Il est décrit par :

$$\text{Eq. 24} \quad E_i(\vec{r}) \propto e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}$$

où \vec{k}_i est le vecteur d'onde du champ incident

Et le champ diffusé vers le détecteur à la position \vec{R} est donné par :

$$\text{Eq. 25} \quad E_{diff}(\vec{R}) \propto E_i(\vec{r}) e^{i\vec{k}_s \cdot (\vec{R} - \vec{r})} \propto e^{i\vec{k}_s \cdot \vec{R}} e^{i(\vec{k}_i - \vec{k}_s) \cdot \vec{r}}$$

où \vec{k}_s est le vecteur d'onde du champ diffusé (indice "s" pour "scattered")

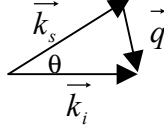
Dans l'hypothèse de la diffusion élastique :

$$\text{Eq. 26} \quad |\vec{k}_s| = |\vec{k}_i| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Soit, en introduisant le **vecteur diffusion** :

Eq. 27

$$\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_s$$

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta/2)$$


où θ est l'angle de diffusion (également de détection)

Ainsi, peut-on simplement décrire le champ diffusé par [Sorensen, 2001] :

Eq. 28

$$E_{diff} \propto e^{i\vec{k}_s \cdot \vec{R}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \propto e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}$$

La distance R étant grande devant r , le premier facteur de phase peut être considéré comme constant, et la variation de la diffusion dépend essentiellement de la valeur de q vis à vis de la distance r .

q est donc un paramètre très important pour caractériser la diffusion, d'autant plus intéressant que nous pouvons le faire varier à volonté en déplaçant le détecteur, ou en changeant la longueur d'onde (Eq. 27).

Le facteur de structure optique est proportionnel à l'intensité totale diffusée $I(q)$ par la particule agrégat, qui peut être vue comme un système de N diffuseurs identiques. Or, d'après l'Eq. 28 :

Eq. 29

$$I(q) \propto \left| \sum_{i=1}^N e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} \right|^2$$

Le **facteur de structure optique $S(q)$** est alors définie par normalisation :

Eq. 30

$$S(q) = N^{-2} \left| \sum_{i=1}^N e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} \right|^2 = N^{-2} \sum_i \sum_j e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)}$$

Où \vec{r}_i et \vec{r}_j sont les positions des diffuseurs i et j (monomères)

Et l'on a :

Eq. 31

$$S(0) = 1$$

La section efficace de diffusion des agrégats peut alors être reliée à la section efficace des monomères le constituant par la relation [Sorensen, 1991] :

Eq. 32

$$\frac{d\sigma_{diff}^{agg}}{d\Omega} = N^2 \cdot S(q) \cdot \frac{d\sigma_{diff}^{mono}}{d\Omega}$$

$S(q)$ est donc une fonction de N , q et R_g .

On peut montrer que [Guinier, 1939 ; Teixeira, 1986]:

Eq. 33

$$S(q) \approx 1 - \frac{q^2 R_g^2}{3} \quad \text{pour } q \cdot R_g \ll 1 \quad (\text{régime de Guinier})$$

également appelée Equation de Guinier, et parfois également écrite $S(q) \approx \exp(-q^2 R_g^2/3)$

et que [Sorensen, 1991]:

Eq. 34

$$S(q) \propto (q \cdot R_g)^{-D} \quad \text{pour } q \cdot R_g \gg 1 \quad (\text{régime en loi de puissance})$$

également appelé loi de puissance.

($x = q.R_g$ est appelé *paramètre de forme*)

D'autre part, si les monomères peuvent être considérés comme petits devant la longueur d'onde, leur section efficace de diffusion est donnée par la théorie de Rayleigh.

De sorte que l'Eq. 32 s'écrit :

$$\text{Eq. 35} \quad \frac{d\sigma_{diff}^{agg}}{d\Omega} = N^2 \cdot S(q) \cdot \left(\frac{2 \cdot \pi}{\lambda}\right)^4 \cdot r_0^6 \cdot \left|\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2}\right|^2$$

Où, rappelons-le, r_0 désigne le rayon moyen des monomères, et m , l'indice de réfraction.

On constate alors que:

$$\text{Eq. 36} \quad \sigma_{diff}^{agg} \propto N^2 \cdot \frac{r_0^6}{\lambda^4} \cdot \left|\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2}\right|^2$$

Quant à l'absorption, dans le cadre de cette théorie sans interaction entre monomères, et ceux-ci étant décrit par la théorie de Rayleigh (Eq. 16), elle est donnée par [Sorensen, 1991] :

$$\text{Eq. 37} \quad \sigma_{abs}^{agg} = N \cdot \sigma_{abs}^{mono} = 8 \cdot N \cdot \pi^2 \cdot \frac{r_0^3}{\lambda} \cdot \text{Im}\left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2}\right)$$

Et finalement, pour l'extinction (en considérant toujours le rayon des monomères petit devant la longueur d'onde), pour des suies dont la partie imaginaire de l'indice de réfraction est grand, on aura rapidement $\sigma_{abs}^{agg} \gg \sigma_{diff}^{agg}$ (d'après Eq. 36 et Eq. 37), de sorte que :

$$\text{Eq. 38} \quad \sigma_{ext}^{agg} \cong \sigma_{abs}^{agg} \propto N \cdot \frac{r_0^3}{\lambda} \cdot \text{Im}\left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2}\right)$$

A partir de l'étude de la diffusion optique de la lumière par des suies, on peut donc imaginer pouvoir déterminer les paramètres principaux de ces particules [Sorensen, 1992]. Nous présenterons en troisième partie des exemples de méthodes utilisées pour la caractérisation des suies.

1.4.2. Avec interaction entre les monomères

La théorie R.D.G.-F.A. que nous venons de voir donne des résultats satisfaisants pour l'étude de suies issues d'une combustion de flamme par exemple [Gangopadhyay, 1991 ; Köylü, 1995 ; Xing, 1999]. Cependant, d'autres théories plus avancées ont été élaborées afin de tenir compte de l'interaction possible entre les monomères, et notamment la diffusion multiple à l'intérieur de l'agrégat [Botet, 1991 ; Botet, 1992 ; Botet, 1992 ; Di-Stasio, 1997].

Ces théories se basent également sur un modèle électromagnétique de champ moyen, mais en tenant compte de l'influence de chaque dipôle sur les dipôles voisins. Les calculs sont beaucoup plus complexes, et nous ne présentons ici que l'idée générale du modèle.

Il faut d'abord étudier la structure des particules fractales, dont on suppose encore une fois qu'elles sont constituées de N monomères, de forme, de taille et de propriétés physiques identiques.

La morphologie interne de ces particules est étudiée à partir de la fonction de corrélation de densité, définie par [Botet, 1995] :

$$\text{Eq. 39} \quad C(r) = \frac{\left\langle \int n(\vec{r}') n(\vec{r}' + \vec{r}) d^3 \vec{r}' \right\rangle}{\left(\left\langle \int n(\vec{r}') d^3 \vec{r}' \right\rangle \right)^2}$$

où \vec{r} représente les coordonnées d'espace

$n(\vec{r})$ est la fonction densité (cf. Eq. 22)

et la notation $\langle \dots \rangle$ indique une moyenne sur un grand nombre d'agrégats de même taille.

La principale propriété de cette fonction est de suivre une loi de puissance, pour r compris entre le rayon du monomère (r_0) et le rayon typique de l'agrégat (R_g):

$$\text{Eq. 40} \quad C(r) \propto r^{D-3} \quad \text{pour} \quad r_0 < r < R_g$$

Pour des raisons de simplification, les calculs sont souvent effectués dans l'espace de Fourier : par exemple, si le centre de masse est pris pour origine des coordonnées d'espace, la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de densité s'écrit :

$$\text{Eq. 41} \quad \hat{C}(\vec{k}) = \frac{s^2(k)}{N^2} \left\langle \left| \sum_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j} \right|^2 \right\rangle$$

\vec{r}_j étant les coordonnées du $j^{\text{ième}}$ monomère

et $s(k)$ désignant le facteur de forme d'un monomère dans l'espace de Fourier, qui par exemple, pour

une sphère homogène de rayon r_0 s'écrit : $s(k) = \frac{3}{k^3 r_0^2} (\sin(k r_0) - k r_0 \cos(k r_0))$

Pour étudier les caractéristiques des particules fractales, une autre fonction de corrélation est souvent introduite, appelée la distribution de distance :

$$\text{Eq. 42} \quad P(\vec{r}) = \left\langle \frac{1}{N \cdot (N-1)} \cdot \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{ij}) \right\rangle$$

où $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ et δ est la distribution de Dirac.

Cette fonction définit le nombre moyen de paires de monomères dont les centres se trouvent séparés de la distance r .

Contrairement à la fonction de corrélation de densité, la distribution de distance ne renseigne pas sur la structure des monomères, mais simplement sur leur localisation. Les deux fonctions sont tout de même liées, dans l'espace de Fourier:

$$\text{Eq. 43} \quad \hat{C}(\vec{k}) = s^2(k) \left(\frac{1}{N} + \left(1 - \frac{1}{N} \right) \hat{P}(\vec{k}) \right)$$

Du point de vue de la structure géométrique, les deux fonctions contiennent la même information, mais la distribution de distance peut être plus directement reliée aux paramètres physiques, notamment en ce qui concerne la diffusion de la lumière [Botet, 1995].

Ainsi par exemple, il est possible de relier la distribution de distance au rayon de giration R_g et à la dimension fractale D de la particule. Il faut pour cela introduire une fonction de coupure f_{cut} qui traduit le fait que la particule a une taille finie, et qui fait tendre la distribution vers zéro au delà d'une certaine distance :

$$\text{Eq. 44} \quad P(r) \cong \frac{1}{R_g^3} \cdot \left(\frac{r}{R_g} \right)^{D-3} \cdot \frac{1}{A_{norm}} \cdot f_{cut} \left(\frac{r}{R_g} \right)$$

où A_{norm} est une constante de normalisation

et la fonction de coupure peut s'écrire généralement (b et c étant des paramètres à déterminer):

$$\text{Eq. 45} \quad \begin{aligned} f_{cut}(x) &\cong Cste \quad \text{lorsque } x \rightarrow 0 \\ f_{cut}(x) &\cong x^{-b} \exp(-c.x^D) \quad \text{lorsque } x \gg 1 \end{aligned}$$

Mais la forme exacte de cette fonction de coupure dépend du modèle de nucléation qui a conduit à la formation de l'agrégat ; modèles sur lesquels nous allons revenir dans la deuxième partie de ce chapitre.

La théorie électromagnétique pour calculer les paramètres optiques (coefficients de la matrice de diffusion, sections efficaces,...) se complique également : chaque monomère est encore décrit avec une approximation dipolaire, mais les calculs deviennent très rapidement fastidieux, du fait que l'on tient compte du déphasage induit par le champ électrique des dipôles voisins.

Nous ne développerons ici ni le détail, ni la formule finale de ces calculs, car cela n'apporte pas plus de compréhension à la suite de ce mémoire. Il était simplement nécessaire pour nous de signaler que de tels modèles existaient, développés par des théoriciens avec lesquelles nous collaborons (R.Botet), calculant les solutions avec leur propre algorithme. Nous donnons en fin de chapitre les références utiles au lecteur désireux d'approfondir le sujet. [Berry, 1986 ; Martin, 1987 ; Botet, 1991 ; Dobbins, 1991 ; Sorensen, 1991 ; Botet, 1992 ; Botet, 1992 ; Botet, 1992 ; Sorensen, 1992 ; Sorensen, 1994 ; Botet, 1995 ; Botet, 1997 ; Botet, 1997 ; Manickavasagam, 1997 ; Xu, 1997 ; Mulholland, 1999 ; Botet, 2000 ; Markel, 2000]

2. Caractéristiques des particules de suie issues d'une combustion

Avant de présenter l'expérience qui a été imaginée pour valider ces modèles, nous donnons dans cette partie quelques éléments principaux de ce qui est connu ou qui a déjà été expérimenté sur les suies issues d'une combustion.

2.1. Modèles de nucléation

Nous l'avons signalé, il existe plusieurs modèles de nucléation pour simuler la formation des agrégats fractals à partir des monomères, dont va dépendre essentiellement la dimension fractale de la particule. Nous en décrivons brièvement trois des plus utilisés:

Le modèle d'**agrégation amas-amas en diffusion Brownienne** ou **DLCCA** (Diffusion-Limited Cluster-Cluster Aggregation) : dans ce genre de simulation, les particules se déplacent de façon aléatoire (mouvement Brownien), et se collent les unes aux autres dès qu'elles se rencontrent, avec une probabilité proche de l'unité. De plus le collage est irréversible. Il s'agit d'un modèle d'agrégation rapide. Il conduit à la formation de particules de dimension fractale de l'ordre de **D=1,75 à 1,9** [Kolb, 1983 ; Meakin, 1983 ; Meakin, 1984 ; Mulholland, 1988 ; Botet, 1995].

Le modèle d'**agrégation amas-amas par réaction chimique** ou **RLCCA** (Reaction-Limited Cluster-Cluster Aggregation) : la façon dont diffusent les particules dans ce modèle importe peu, et la probabilité de collage lors d'un choc est très faible, due à une modification des réactions à la surface des amas. Il doit donc y avoir un grand nombre de chocs avant collage, mais le collage est irréversible. C'est un modèle d'agrégation lente. La dimension fractale des agrégats formés est alors comprise entre **D=2 et 2,2** [Weitz, 1984 ; Lin, 1990 ; Botet, 1995].

Le modèle d'**agrégation particule-amas en diffusion Brownienne** ou **DLPCA** (Diffusion-Limited Particle-Cluster Aggregation) ou encore modèle de "Witten & Sander" : l'amas est immobile, dans un océan très dilué de particules isolées diffusant de façon Brownienne. Comme dans la première simulation, dès qu'une particule rencontre l'amas, elle s'y colle de manière irréversible. Un tel modèle conduit à des dimensions fractales de l'ordre de **D=2,5** [Witten, 1981].

Il est donc important d'essayer de connaître, lorsque cela est possible, le modèle dont se rapproche le plus la formation des particules fractales que l'on étudie pour déterminer leur dimension fractale. Inversement, la détermination de la dimension fractale peut permettre de savoir quel processus de nucléation est dominant dans la combustion observée. De là peut découler la connaissance d'autres paramètres comme le nombre moyen de monomères formant les agrégats, qui rappelons-le, peut-être relié au rayon de giration, au rayon des monomères et à la dimension fractale (Eq. 23), ou encore les coefficients de la fonction de coupure f_{cut} (Eq. 45) [Botet, 1995].

2.2. Caractéristiques (dimensions fractales, tailles, indices,...)

Comme nous venons de l'évoquer, avant l'étude de la diffusion optique, il est utile de se faire une idée des caractéristiques des particules que l'on étudie.

Pour cela, il est possible par exemple d'observer les agrégats de suies en microscopie (SEM, RX¹, ...) [Chylek, 1981 ; Huang, 1994 ; Colbeck, 1997 ; Thomasson, 2000], en impactant les particules sur des filtres à maillage très fin (<1µm). Mais notons que ces méthodes ont le désavantage de ne pas être effectuées en temps réel.

- Principe de la technique SEM :

Un faisceau d'électrons accélérés (typiquement sous une tension de 10 kV) est envoyé sur l'échantillon à analyser (une partie du filtre impacté), préalablement recouvert d'une mince couche d'or de protection. Au contact avec la surface, des électrons secondaires sont émis : ces derniers sont détectés et analysés pour donner l'image 3D de la surface de l'échantillon.

Cette technique nous donne donc une "photographie" des particules qui se sont déposées sur le filtre; elle permet ainsi de se faire une idée de leur **forme (dimension fractale)** et de leur **taille**.

La **distribution de taille** (en nombre ou pourcentage relatif) peut être mesurée à l'aide d'un SMPS² [Shi, 1999], qui échantillonne les particules selon leur mobilité (donc leur taille) dans un champ électrique. Comme nous le verrons dans la prochaine partie, il est également possible d'obtenir cette distribution à partir des clichés photographiques obtenus en SEM, en utilisant des algorithmes de reconnaissance de formes et traitements d'image. Cependant, ces clichés n'étant pas toujours suffisamment contrastés, il est nécessaire d'effectuer auparavant un travail fastidieux de présélection des particules "à la main", à partir des clichés, sur des feuillets transparents.

Les tailles observées, calculées ou simulées dans la littérature sont en général assez homogènes pour le **rayon moyen des monomères: $10\text{nm} < r_0 < 30\text{nm}$** [Colbeck, 1997 ; D'Alessio, 1998 ; Mulholland, 1999]. Le **rayon moyen des agrégats** quant à lui, se situe dans un intervalle plus large: **$50\text{nm} < R_g < 250\text{nm}$** , mais ceci s'explique par les différents processus d'agrégation, et donc les différentes dimensions fractales, qui dépendent également de la température du milieu où évoluent les particules [Gangopadhyay, 1991 ; Skillas, 1998 ; Shi, 1999].

La plupart des études optiques de particules fractales rapportées dans la littérature sont effectuées sur des **suies dans des flammes** (combustion de méthane, éthylène, propane, ...). Elles s'accordent à peu près toutes à dire que la dimension fractale de telles suies est comprise entre : **$1,6 < D < 1,9$** [Dobbins, 1991 ; Gangopadhyay, 1991 ; Köylü, 1995 ; Colbeck, 1997 ; Skillas, 1998 ; Xing, 1999].

La littérature concernant les **particules issues d'une combustion de moteur diesel** est beaucoup moins exhaustive, mais il semble que leur dimension fractale soit supérieure à 2 : **$D \geq 2$** . De plus, la compacité augmentant pour de telles particules, il est attendu que **les interactions entre les monomères ne soient plus négligeables**, comme c'était le cas pour les suies dans les flammes. [Huang, 1994 ; Köylü, 1995 ; Colbeck, 1997 ; Skillas, 1998 ; Xing, 1999 ; Botet, 2000].

- Principe de la Microanalyse de fluorescence RX :

Le principe de base est le même que celui de la SEM. Sous l'effet du faisceau d'électrons accélérés, les particules émettent des Rayons X dont l'énergie est caractéristique de chaque atome constitutif.

¹ SEM = Scanning Electron Microscopy ; RX = Microanalyse de fluorescence Rayons X

² SMPS = Scanning Mobility Particle Sizer

Cette méthode est particulièrement adaptée pour détecter des traces de métaux (à hauteur quelques centaines de ppm) qui possèdent une grande section efficace de fluorescence X. Elle permet donc de mieux connaître **la nature chimique** des particules impactées, et peut fournir ainsi des renseignements sur l'absorption. Elle ne donne cependant qu'un résultat très qualitatif.

La composition chimique des suies nous amène à parler de leur **indice de réfraction**, qui intervient dans le calcul des sections efficaces de diffusion et d'absorption. Nous notons que peu de travaux sont publiés à ce sujet (très peu concernant les suies diesel), et que les valeurs trouvées sont assez hétérogènes. Mais il est bien évident que ce genre d'étude est très délicat à mener, d'autant plus que cet indice varie avec la longueur d'onde. Nous rapportons tout de même pour information quelques valeurs trouvées dans la littérature :

Indice de réfraction: $m = a + i b$

λ (nm)	a (partie réelle)	b (partie imaginaire)	Combustible (flamme)
488	1.7	0.7	sphère de carbone (d=8 μ m)
540	1.77	0.63	Propane
650	1.57	0.44	Acétylène
650	1.56	0.52	Propane
633	1.85	0.4	Toluène
633	1.85	0.39	Méthane
633	1.53	0.38	Propane

[Mulholland, 1999]

λ (nm)	a (partie réelle)	b (partie imaginaire)
351.2	1.36	0.35
405	1.58	0.48
241.5	1.58	0.51
632.8	1.71	0.53
800	-	0.65

Combustion de fuel dans une flamme [Wu, 1997]

ou encore la formule semi-empirique (λ en μ m):

$$a = 1.811 + 0.1263 \ln(c) + 0.027 (\ln(\lambda))^2 + 0.0417 (\ln(\lambda))^3 \quad (=1.685 @399\text{nm})$$

$$b = 0.5821 + 0.1213 \ln(\lambda) + 0.2309 (\ln(\lambda))^2 - 0.01 (\ln(\lambda))^3 \quad (=0.673 @399\text{nm})$$

[Chang, 1990 ; De-Julius, 1998]

Notons que la partie imaginaire est toujours assez grande, ce qui présage une forte absorption pour les suies ; absorption qui peut être accrue dans l'U.V. si la particule adsorbe des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP, cf. chapitre 1). [D'Alessio, 1992 ; D'Alessio, 1998]

2.3. Caractérisation optique

D'après les modèles fractals théoriques que nous avons présentés, il est possible de déterminer les caractéristiques des agrégats en étudiant l'intensité diffusée $I(q)$, en fonction du vecteur diffusion

$$\left(q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta/2) \right).$$

Pour cela, il suffit donc de faire varier l'angle de détection (θ) ou bien la longueur d'onde. Le plus judicieux étant bien sûr de se placer dans les régimes extrêmes :

Le régime de Guinier (Eq. 33) est atteint avec de petits angles et/ou de grandes longueurs d'onde par rapport à R_g ; ce dernier étant de l'ordre de la centaine de nanomètres (cf. paragraphe précédent), des longueurs d'onde dans le visible ou le proche InfraRouge sont généralement suffisantes.

Ce régime peut alors permettre de **déterminer R_g** .

D'après les équations Eq. 29, Eq. 30 et Eq. 32, on a : $I(q) \propto S(q)$

et donc, dans ce régime, on obtient (Eq. 33 et Eq. 31) :

$$\text{Eq. 46} \quad \frac{I(q)}{I(0)} = 1 - \frac{R_g^2}{3} q^2$$

$I(0)$ désignant l'extinction du signal : $I(\theta = 0^\circ)$

Ainsi, l'étude de $I(q)$ en fonction de q^2 avec une variation de l'angle de détection autour de $\theta=0^\circ$ permet de déterminer R_g par un ajustement linéaire. En revanche, une variation de la longueur d'onde est nettement plus compliquée pour connaître R_g , car $I(0)$ et $I(q)$ dépendent également de λ .

Le régime en loi de puissance (Eq. 34) est obtenu avec de grands angles et/ou de petites longueurs d'onde (typiquement dans l'U.V.).

Dans ce cas, le signal est proportionnel à q^{-D} , et la pente du tracé de $\ln(I(q))$ en fonction de $\ln(q)$ permet donc de **déterminer la dimension fractale D** .

Un point essentiel est de tenir compte du fait que la dépendance de l'intensité en θ et λ n'est pas simplement comprise dans le facteur de structure $S(q)$, mais également dans la section efficace de diffusion du monomère

$$\frac{d\sigma_{diff}^{mono}}{d\Omega} \quad (\text{Eq. 32}) .$$

Si cette dernière peut être décrite par la théorie de diffusion Rayleigh, elle varie approximativement en

$$\frac{1}{\lambda^4} , \text{ et sa dépendance en fonction de } \theta \text{ dépend de la polarisation du laser (cf. 1ère partie, Figure 3).}$$

Si toutefois le monomère n'est plus négligeable devant la longueur d'onde, il faut décrire la diffusion par la théorie de Mie. Beaucoup de travaux publiés sur la caractérisation optique des suies utilisent la théorie RDG-FA¹ pour déterminer R_g et D , ou encore le nombre N de monomères formant les agrégats ou le pré-facteur fractal k_0 qui lui est lié (Eq. 23) [Gangopadhyay, 1991 ; Köylü, 1995 ; Xing, 1999]. Mais pratiquement tous font varier l'angle de détection, et étudient des particules issues de flammes. Les rares publications concernant la caractérisation des suies en fonction de la longueur d'onde étudient essentiellement l'absorption ou l'indice de réfraction, et toujours dans les flammes [D'Alessio, 1998 ; De-Iulii, 1998].

La caractérisation de particules de suie issues de la combustion d'un moteur diesel en fonction de la longueur d'onde, telle que nous la présentons dans la partie qui suit, apparaît donc comme une étude originale et novatrice. Nous verrons que de telles particules semblent effectivement plus compactes que les suies issues de flammes, et qu'il faille donc tenir compte des interactions entre les monomères. C'est pourquoi une collaboration avec R.Botet² s'est mise en place pour l'analyse des résultats.

¹ Rayleigh-Debye-Gans for Fractal-Aggregates (cf. 1^{ère} partie)

² Laboratoire de Physique des Solides, CNRS, Université Paris-Sud, Orsay.

3. Expérience de diffusion multispectrale sur des particules diesel

3.1. Description de l'expérience et des mesures effectuées

Afin d'étudier et de valider les théories fractales, nous avons imaginé et mis en place une expérience de diffusion avec des particules diesel issues d'un échappement moteur. Ces aérosols sont d'autant plus intéressants à étudier qu'on les retrouve en abondance dans nos atmosphères urbaines. Pour cela, un dispositif expérimental a été spécialement conçu avec les techniciens du LASIM¹, sous la forme d'une cellule permettant de croiser un gaz d'échappement avec un laser accordable, et de détecter l'intensité du signal diffusé en fonction de la longueur d'onde et de quelques angles choisis: 0° (extinction), 10°, 90°, 135° et 180° (rétrodiffusion).

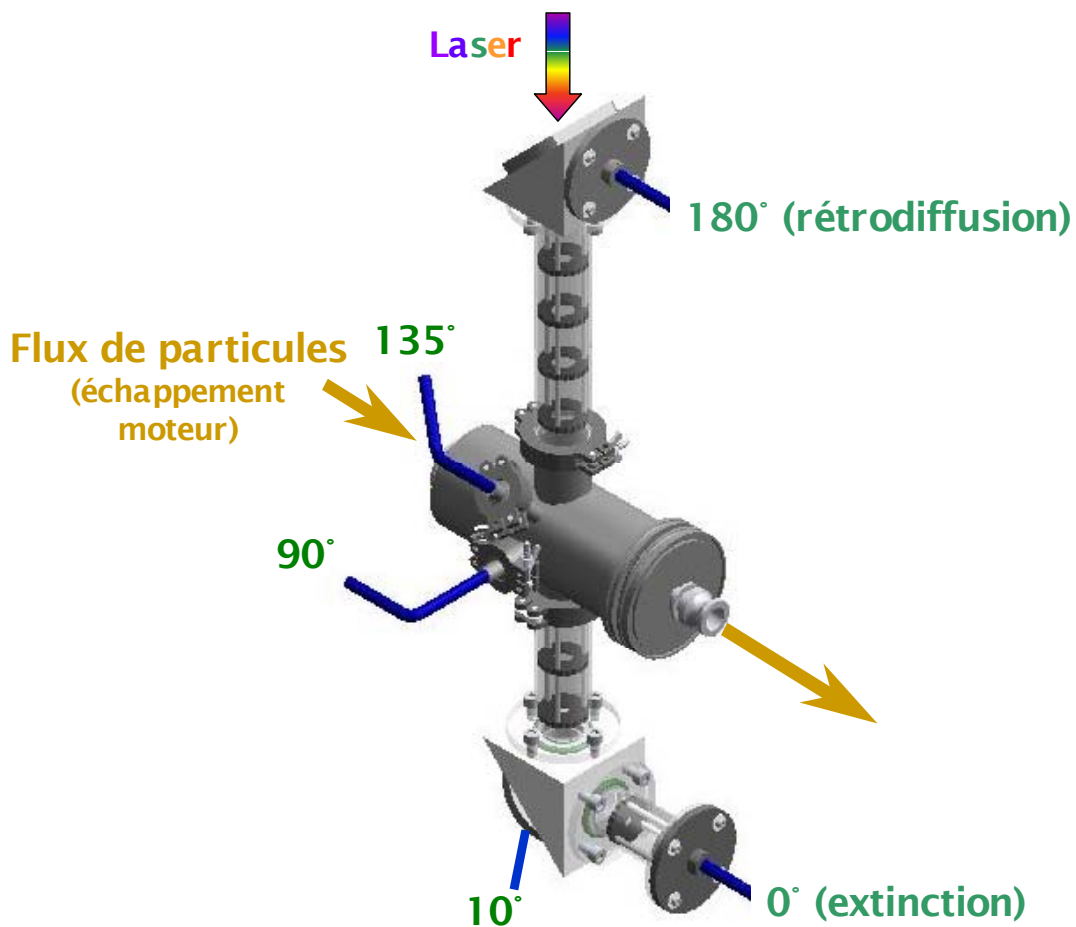


Figure 5: cellule optique conçue pour l'étude de la diffusion de la lumière par des particules diesel issues d'un échappement moteur

¹ Un grand MERCI à Thierry Chamailé et à Marc Néri !

La source laser utilisée est un OPO¹ pompé par un laser Yag:Nd3+ (@355nm), permettant une accordabilité du signal de 400nm à 700nm. Les mesures sont effectuées **entre 420nm et 650nm** (par pas de 10 ou 20nm) avec polarisation du laser parallèle au plan de diffusion. Des mesures dans l'U.V. sont également possibles, **entre 260nm et 320nm**, en utilisant des cristaux de KDP (KH₂PO₄ ; doubleurs de fréquence); le laser est alors polarisé perpendiculairement au plan de diffusion. La puissance de la réflexion sur une lame de verre du laser incident (4%) est mesurée à l'aide d'un mesureur de marque "Molelectron".

Les particules diesel étudiées sont émises par la combustion de Gazole, pour deux régimes moteurs stabilisés différents: **10% de charge** moteur, correspondant au ralenti de la voiture (en attente à un feu de circulation typiquement), et le régime **100% de charge**, qui correspond à une forte accélération maintenue (en montant une pente par exemple). La cellule optique vient se connecter sur l'échappement du moteur, par l'intermédiaire d'une ligne calorifugée. Afin d'éviter les problèmes d'interférence optique possible avec la condensation de l'eau sur les hublots, une ceinture chauffante autour de la cellule maintient la température interne autour de 100°C.

Une première analyse granulométrique et chimique est effectuée, pour évaluer grossièrement la morphologie des particules étudiées (leur forme, leur taille,...), grâce à un porte-filtre inséré après la cellule optique (cf. Figure 7) et à l'observation des filtres impactés pendant les mesures optiques en microscopie électronique à balayage (SEM) et microanalyse de fluorescence Rayons X (RX). Il est possible alors d'estimer la distribution de taille (en nombre relatif), à l'aide des clichés photographiques et d'un logiciel de reconnaissance de forme.

Concernant les mesures optiques et les angles de détection, les canaux d'extinction et de rétrodiffusion n'ont pas été exploités à cause de la trop faible densité de particules dans le flux (signal trop fort ou trop faible par rapport au bruit de fond), même sans aucune dilution du gaz. Une série de mesures a été effectuées à 10°, mais son exploitation reste à faire. Les **angles 90° et 135°** sont donc privilégiés dans notre étude. Le laser étant polarisé parallèlement, il est effectivement intéressant d'observer la diffusion à 90° car la contribution Rayleigh des petites particules (monomères) est théoriquement nulle à cet angle (cf. Figure 6), et ce canal permet donc en théorie d'étudier la signature optique des agrégats les plus gros. L'autre canal (135°) sert à l'observation de la contribution de toutes les particules (petites et grosses). Ces angles, avec les longueurs d'onde utilisées, permettent également d'atteindre des valeurs du vecteur diffusion dans le régime en loi de puissance ($q \cdot R_g \gg 1$), pour pouvoir déterminer la dimension fractale des agrégats.

Techniquement, pour conserver un rapport signal/bruit convenable, nous avons été contraints de placer les fibres optiques (guides d'onde liquides, diamètre 6mm) relativement près de l'échappement. L'angle de collection est alors assez important ($\pm 10^\circ$ environ), ce qui rend plus ou moins obsolète les considérations d'extinction de la diffusion Rayleigh à 90°, car l'intensité devient vite non nulle en s'éloignant de cet angle (cf. Figure 6), d'autant plus si les monomères sont nombreux. Nous observerons l'incidence de cette configuration sur les résultats.

¹ Oscillateur Paramétrique Optique: cristal non-linéaire permettant d'obtenir deux longueurs (λ_s et λ_i) d'ondes à partir d'une longueur d'onde de pompe λ_p en conservant l'énergie ($1/\lambda_p = 1/\lambda_s + 1/\lambda_i$) et l'impulsion de l'onde incidente. Les valeurs de λ_s et λ_i dépendent de l'angle d'inclinaison du cristal et de λ_p .

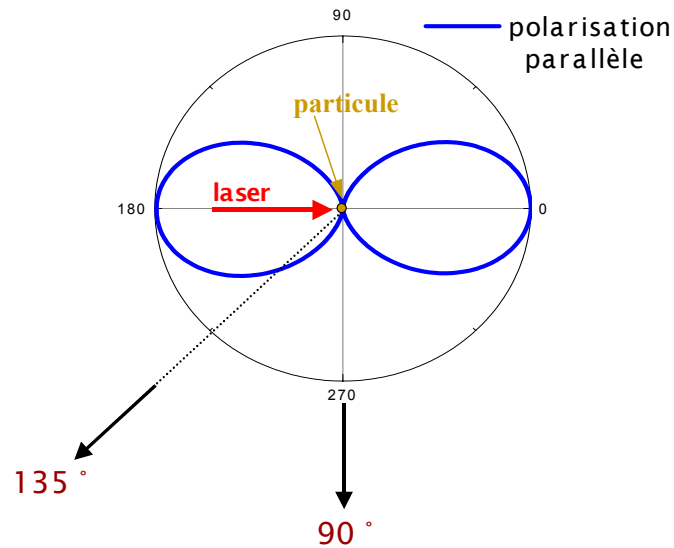


Figure 6: rappel de l'intensité de la diffusion Rayleigh pour une lumière incidente polarisée parallèlement au plan de diffusion - nulle à 90°, ≠ 0 à 135° -

En revanche, si les monomères sont de forme plus ou moins homogène et ronde, ils ne dépolarisent pratiquement pas le laser incident. Ainsi, en utilisant un **analyseur** (lame polarisante linéaire, large bande) en position croisée avant la détection sur le canal 90°, il est possible d'occulter au maximum la réponse des petites particules, et d'enregistrer la dépendance spectrale des suies fractales. Nous verrons que l'analyse de ces résultats permet d'obtenir des informations sur la dimension fractale ainsi que sur la diffusion intra-agrégat. Cette configuration nous a également permis de mesurer le **rapport de dépolarisation** pour différentes charges moteur. Une collaboration avec R.Botet (précédemment introduit) et le recoupement de ses calculs théoriques avec nos résultats ont permis d'estimer le rapport entre le nombre d'agrégats et le nombre de monomères selon la charge moteur. Enfin, des résultats ont été obtenus **dans l'UV**. Leur analyse n'est pas complète, et fait partie des travaux en perspective.

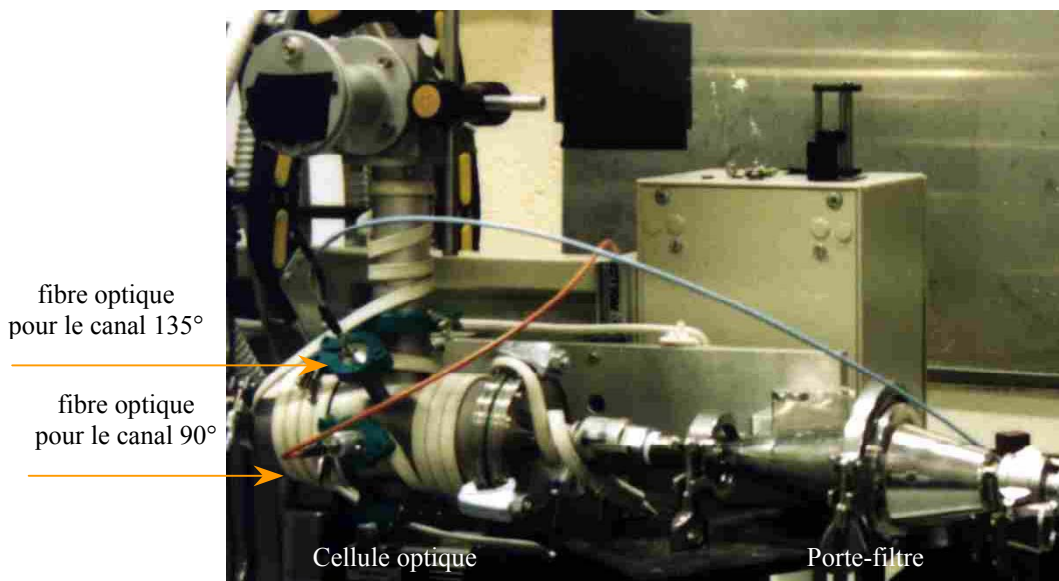


Figure 7: photographie du dispositif expérimental: cellule optique entourée d'une ceinture chauffante à gauche et porte-filtre à droite

3.2. Analyse granulométrique et chimique

Ces analyses ont été effectuées au Centre de Microscopie Electronique (CMEBG) de l'Université Claude Bernard (Lyon1).

3.2.1. Microscopie à fluorescence RX

L'analyse de la fluorescence RX émise par les particules a été réalisée en divers points de l'échantillon, afin de vérifier l'homogénéité chimique des particules émises.

Une première analyse a été réalisée avec un échantillon de filtre vierge (Figure 8, intensité en unités arbitraires). Elle révèle la présence de Silicium, d'Oxygène, de Carbone et de Fluor qui signent la nature même du filtre, à savoir une première couche de fibres de silice et une couche secondaire de Téflon. On note aussi la présence en très faible quantité de sodium (Na), Potassium (K), Calcium (Ca), Baryum (Ba), Zinc (Zn), Aluminium (Al) et Cuivre (Cu). Ces éléments, qui seront toujours présents dans la suite des analyses, proviennent soit du filtre lui même, soit du support. A noter d'ailleurs que lors de la préparation des échantillons, une fine couche de colle carbonée est déposée sur l'échantillon.

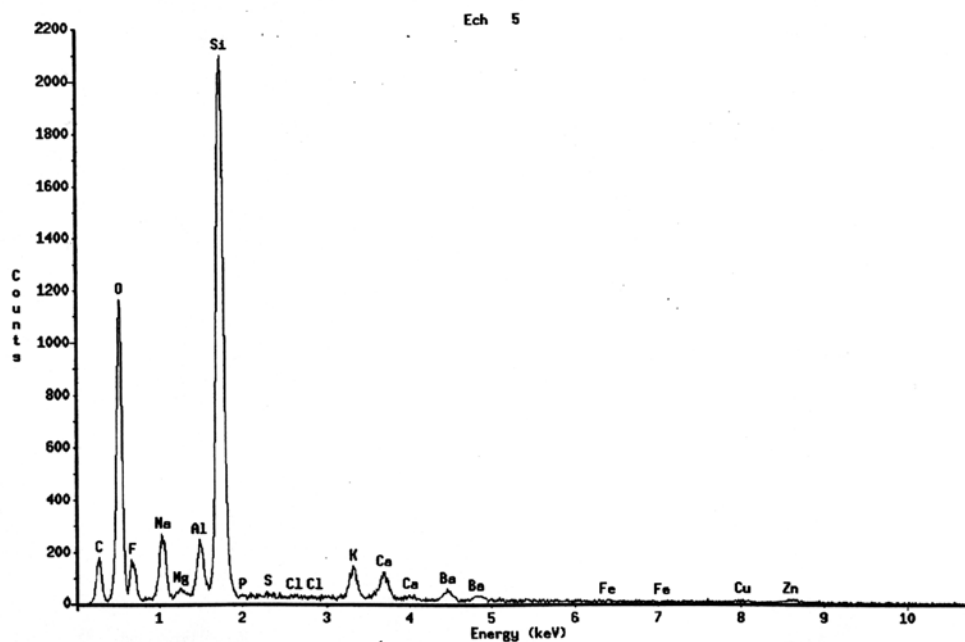


Figure 8: Microanalyse de fluorescence RX pour le filtre vierge.

La même analyse avec un filtre impacté lors d'essais à pleine charge moteur est présentée Figure 9. Elle révèle la présence majoritaire (plus de 70 % en élément) de Carbone; seules des traces de Soufre (moins de 0,2 % en élément) sont détectées, les autres éléments n'étant pas significatifs compte tenu de leur présence dans l'analyse du filtre vierge. La quasi absence de Soufre sur les filtres peut trouver son origine dans le fait qu'un moteur pleine charge peut émettre plus de composants soufrés sous forme volatile (type SO_2).

L'absence de métaux (ou en quantité non détectable) dans les analyses systématiques est notable: les métaux n'entrent pas dans la composition des suies.

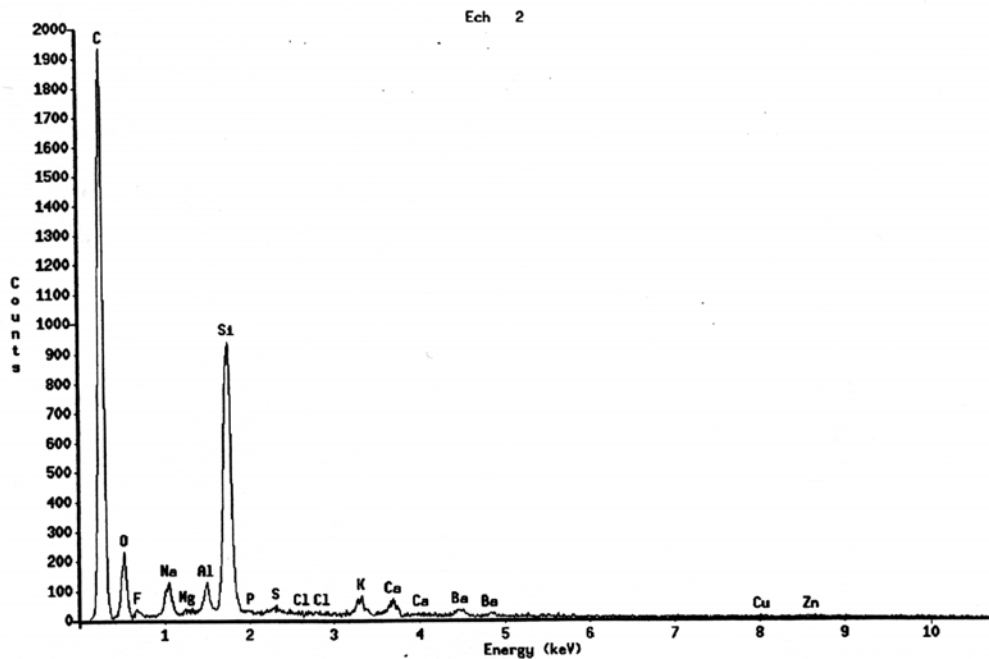


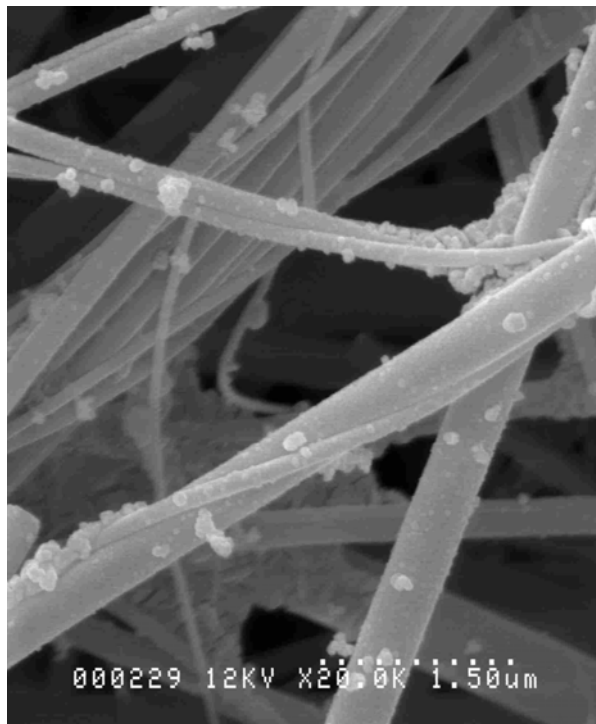
Figure 9: Microanalyse de fluorescence RX pour un filtre impacté à 100% charge moteur

Peu de résultats nouveaux sont observés pour les essais à 10% de charge moteur: les éléments majoritaires du filtre (Silicium et Oxygène) masquent la plupart des informations sur la nature des particules. On note un pourcentage relatif de Soufre un peu plus élevé (environ 0,4%) que celui relevé lors des essais pleine charge moteur.

3.2.2. Microscopie électronique à balayage (SEM)

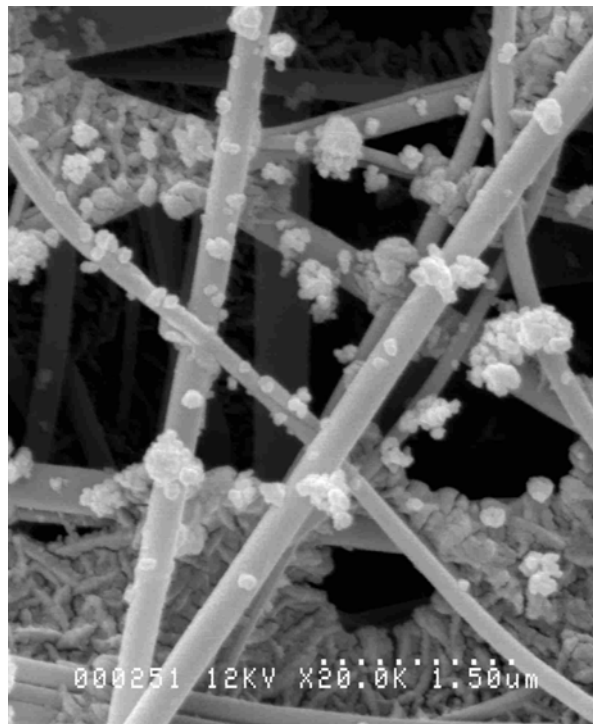
Cette technique décrite précédemment permet d'obtenir une photographie des particules qui se sont impactées sur le filtre, à une échelle pratiquement nanométrique.

Nous ne présentons ici que deux clichés pour les deux charges moteur étudiées (10% et 100%), à moyen et fort grossissement. Rappelons qu'ils ne sont pas forcément représentatifs de la répartition des particules sur tout le filtre, mais qu'ils illustrent relativement bien leur taille et leur forme.



Gazole - 10%

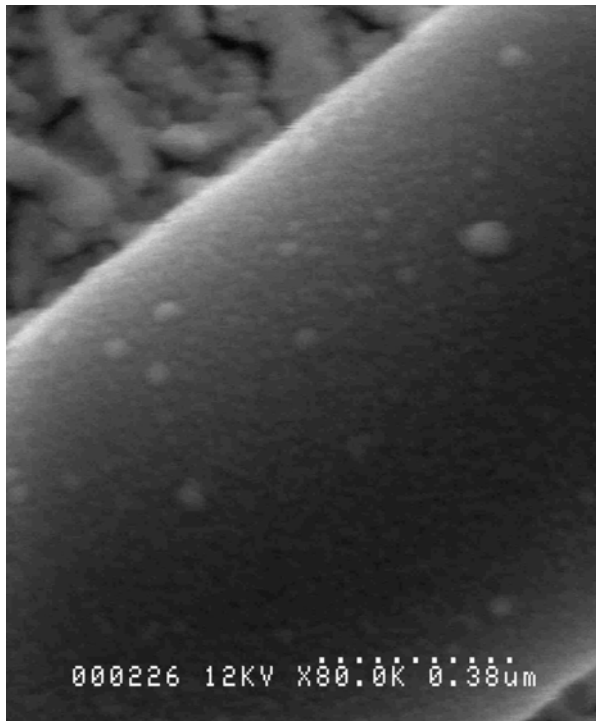
(impaction filtre: 2 min. - pompe 1000 l/h)



Gazole - 100%

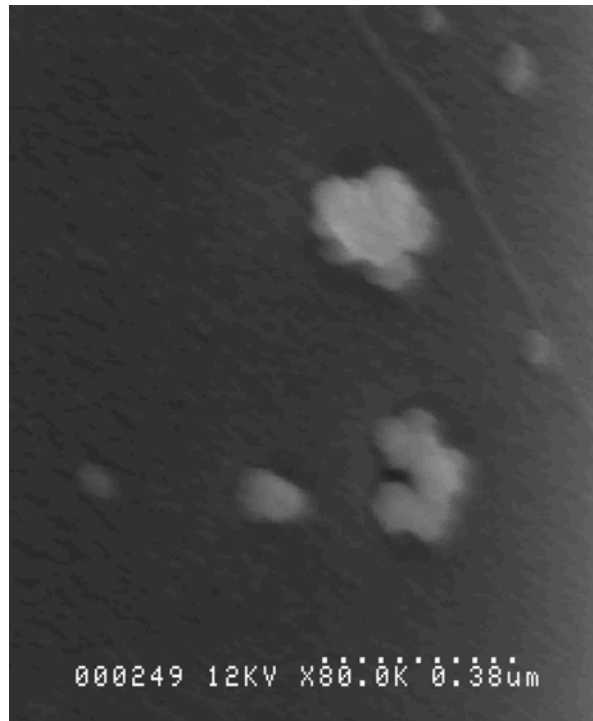
(impaction filtre: 20 sec. - pompe 3000 l/h)

Figure 10: observations des filtres en MEB à moyen grossissement (x20.000-1,5µm)



Gazole - 10%

(impaction filtre: 2 min. - pompe 1000 l/h)



Gazole - 100%

(impaction filtre: 20 sec. - pompe 3000 l/h)

Figure 11: observations des filtres en MEB à fort grossissement (x80.000-0,38µm)

Cette analyse a donc permis de se faire une première idée qualitative de la taille, de la forme et du nombre de particules diesel émises aux deux charges moteur. Pour le régime 10% de charge, on observe plus de petites particules que d'agrégats, de forme assez compacte et sphéroïde. Le **rayon de ces monomères** est estimé **entre 20 et 40nm**. Au régime 100% de charge, on observe bien sûr un plus grand nombre de particules en général, mais le nombre d'agrégats augmente également par rapport au régime 10% de charge : un processus de nucléation des monomères forme des **particules de forme fractale et de plus grosse taille, entre 80 et 250nm de rayon**. Ces agrégats semblent assez compacts, de **dimension fractale entre 1,8 et 2** (d'après R.Botet). Les monomères gardent à peu près la même forme, et restent assez nombreux.

Ces observations n'étant pas faites en temps réel, on pourrait penser que cette agrégation se fait directement sur le filtre, lors de l'impaction, mais nous verrons que les observations optiques confirment la présence d'agrégats dans l'échappement moteur.

A partir de ces clichés photographiques, un travail de recensement des particules a été effectué sur du papier transparent (reproduction des formes), afin d'estimer la distribution de taille. Un logiciel de reconnaissance de forme ("Visilog" sous "UNIX") permet de compter les particules triées et de calculer leur surface (projection sur un plan), à partir de laquelle leur rayon moyen est déterminé. Les distributions de taille estimées pour les deux charges moteur sont présentées ci-dessous :

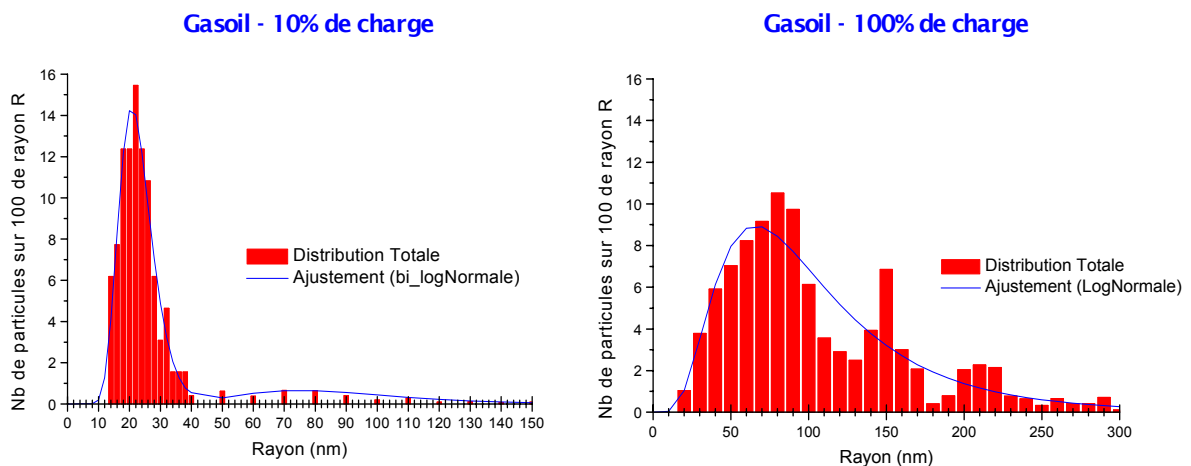


Figure 12: distributions de taille (en pourcentage relatif) estimées à partir des observations en SEM, pour 10% et 100% de charge moteur.

Signalons tout de même que pour permettre à l'écoulement de se faire dans les meilleures conditions pendant l'impaction sans perturber les mesures optiques, le maillage des filtres utilisés (~0,5 µm) reste grand devant la taille des petites particules. De ce fait, le taux de monomères effectivement collecté par rapport au nombre réellement présent dans le flux est extrêmement difficile à estimer. De plus, ces analyses sont faites a posteriori (pas en temps réel): on ne peut donc pas tout à fait négliger le fait qu'il puisse y avoir un changement de nature des particules sur le filtre (agrégation sur le filtre,...).

Les distributions de taille que nous estimons sont donc approximatives, notamment en ce qui concerne le rapport des deux "modes" (monomères vis à vis des agrégats).

Nous verrons que les mesures optiques semblent estimer un nombre de monomères vis à vis des agrégats beaucoup plus important.

3.3. Mesures multispectrales et analyse des résultats

3.3.1. Comparaison des mesures avec et sans analyseur

Pour chaque régime moteur, plusieurs séries de mesures de la diffusion spectrale ont donc été réalisées (à des jours différents) en balayant la longueur d'onde entre 420nm et 650nm. Les résultats sont reproductibles, et nous présentons dans un premier temps les mesures sans analyseur: Figure 13 pour la diffusion autour de 135° et Figure 14 pour le canal 90°. Les spectres sont tracés en échelle log/log de façon à faire apparaître directement la proportionnalité à la puissance de λ :

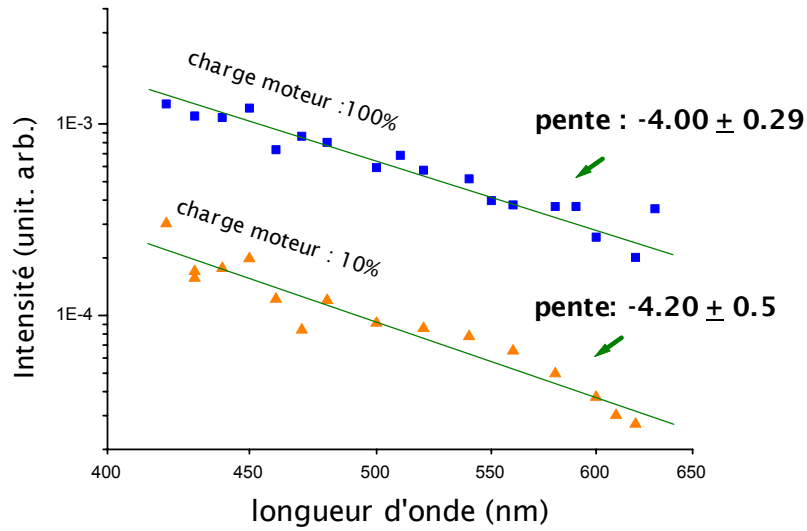


Figure 13: Mesures spectrales sans analyseur, diffusion autour de 135°

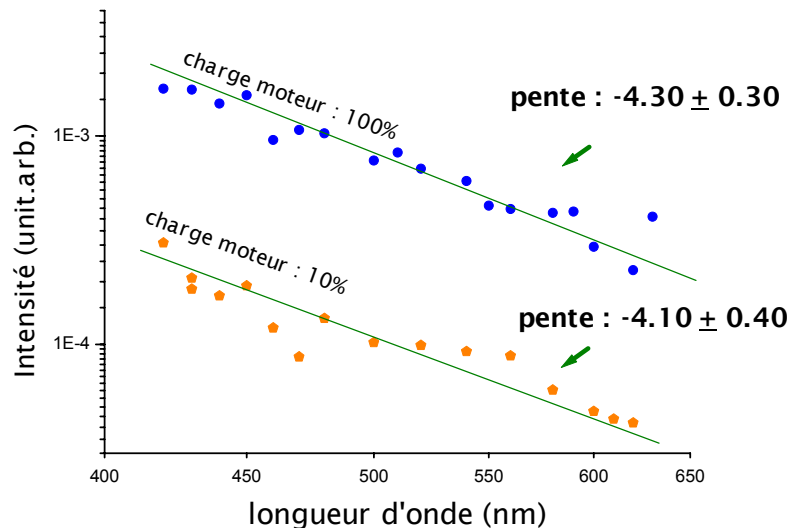


Figure 14: Mesures spectrales sans analyseur, diffusion autour de 90°

Nous constatons alors que toutes les pentes calculées sont proches de la valeur -4. Autrement dit, l'intensité spectrale diffusée a la même dépendance spectrale que la diffusion Rayleigh ($1/\lambda^4$). Or, compte tenu des observations en SEM, les petites particules peuvent être considérées comme des diffuseurs Rayleigh (taille petite devant la longueur d'onde), et les agrégats comme des particules

fractales, dont la diffusion possède une dépendance spectrale à priori différente. Il semble donc en première approximation qu'on n'observe pas d'agrégats, ou que leur réponse soit complètement masquée par celle des petites particules, y compris à 90° . Cela peut s'expliquer par l'angle de collection trop large que nous avons été contraint de prendre (cf. plus haut): la diffusion des monomères n'est pas complètement occultée comme elle devrait l'être dans ce canal.

Ce premier résultat montre tout de même que si les agrégats fractals observés en SEM sont effectivement présents dans le flux de l'échappement moteur, ils ne le sont pas en nombre suffisant pour que leur contribution soit détectée dans cette configuration.

L'intensité diffusée due aux monomères peut cependant être réduite en utilisant un analyseur en position croisée (ou perpendiculaire) par rapport à la polarisation du laser (cf. Figure 15), car la diffusion Rayleigh ne dépolarise pratiquement pas la lumière incidente.

Les particules fractales quant à elles, dépolarisent la lumière incidente du fait de leur forme non sphérique, et d'autant plus qu'il peut y avoir une diffusion multiple à l'intérieur de la structure agrégat (interactions entre monomères): dans ce cas, en effet, la probabilité pour que le champ électromagnétique diffusé perde son orientation est beaucoup plus grande.

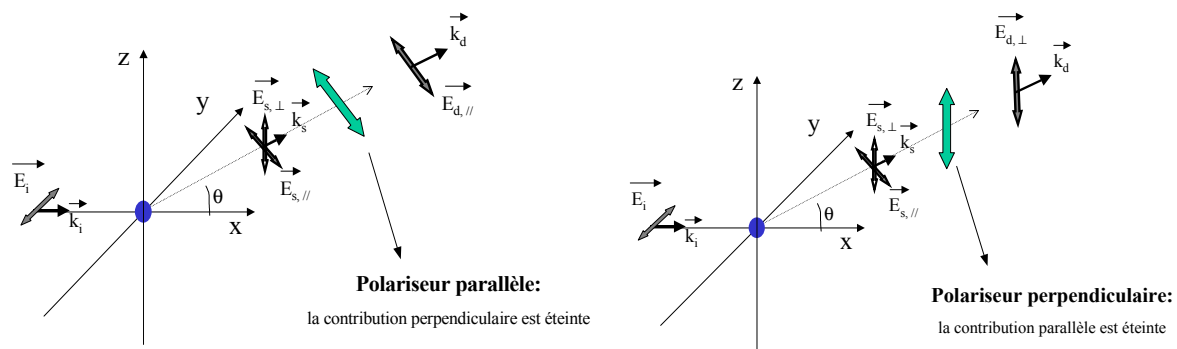


Figure 15: effet de l'analyseur (polariseur linéaire) sur la détection

Des mesures spectrales ont donc été effectuées avec cet analyseur (large bande), et nous présentons Figure 16 la comparaison des mesures de la diffusion à 90° , avec polariseur croisé et sans polariseur, pour une pleine charge moteur, où les agrégats sont attendus en plus grand nombre (d'après les observations en SEM) :

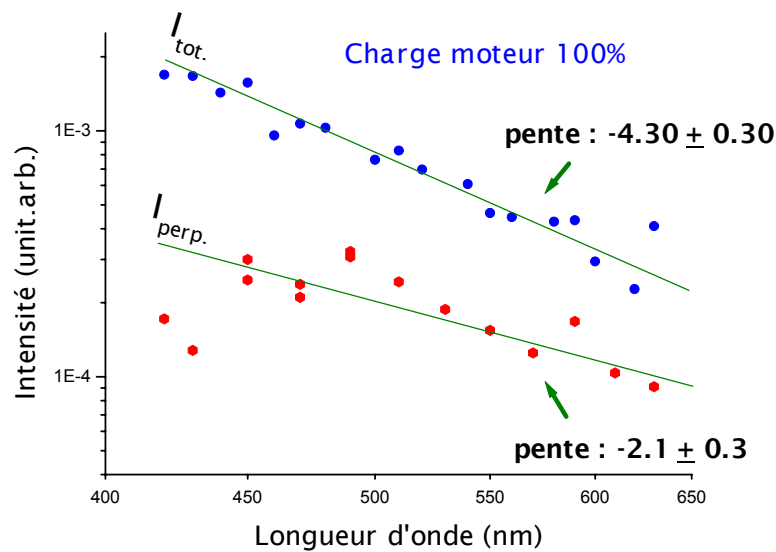


Figure 16: comparaison des mesures avec et sans analyseur de la diffusion à 90° , 100% de charge moteur

Signalons que dans la configuration avec analyseur, l'angle de collection est plus petit (plus proche de 90°) du fait que la fibre optique est éloignée, et que la contribution des monomères est de ce fait encore plus réduite. Le rapport signal/bruit est alors moins bon, mais les résultats montrent un net changement de la dépendance spectrale de la diffusion: on observe bien la signature optique des **agrégats**, preuve qu'ils sont présents dans le flux de l'échappement moteur.

Dans un premier temps, en ne tenant pas compte des interactions intra-agrégat (hypothèse d'une dépolarisation due uniquement à la forme des agrégats), il est possible d'estimer la dimension fractale de ces particules à partir des résultats obtenus. En effet, d'après nos conditions expérimentales (angles de détection et longueurs d'onde) et les observations SEM (rayons moyens R_g des agrégats), nous pouvons considérer que nous sommes plus proche du régime en loi de puissance ($q \cdot R_g > 1$) que celui de Guinier (cf. théories fractales). Par conséquent, le facteur de structure $S(q)$ des agrégats devrait varier en q^{-D} (Eq. 34), soit comme λ^D .

L'intensité diffusée, proportionnelle à $\frac{d\sigma_{diff}^{agg}}{d\Omega} = N^2 \cdot S(q) \cdot \frac{d\sigma_{diff}^{mono}}{d\Omega}$ (Eq. 32), varie dans ce cas en

$\lambda^{(D-4)}$ (la section efficace Rayleigh des monomères variant en λ^{-4}).

La pente d'environ -2,1 sur la courbe en échelle log/log présentée Figure 16 signifierait donc une **dimension fractale de $D \approx 1,9$** .

Malgré un assez bon accord de cette valeur avec les références à la littérature données dans la 2^{ème} partie de ce chapitre, ainsi qu'avec les observations en SEM, nous restons prudents vis à vis de ce résultat, car l'incertitude relative sur la détermination de la pente est assez grande ($\sim 15\%$). De plus, la forte dépolarisation du signal incident nous laisse à penser que **ces particules peuvent être le siège de diffusions multiples intra-agrégat**, et que nous devons tenir compte des interactions entre les monomères, ce qui n'est pas le cas avec la théorie RDG-FA.

C'est pourquoi, pour continuer à analyser nos résultats, nous avons établi une collaboration avec Robert Botet, qui développe des algorithmes de calcul de diffusion de la lumière par des particules fractales, en tenant des interactions intra-agrégat (cf. partie théorique).

A 10% de charge, la pente de la courbe de mesure reste proche de la valeur -4, ce qui signifie que le nombre de monomères dans ce régime moteur est trop important par rapport à celui des suies. Ceci est en effet consistant avec nos observations en SEM, et nous allons voir avec les mesures de dépolarisation que le nombre relatif d'agréats varie bien avec la charge moteur.

3.3.2. Mesures du rapport de dépolarisation

La dépolarisation de la lumière incidente n'étant pratiquement due qu'à la présence des agrégats, le rapport de dépolarisation $\rho = I_{\text{perpendiculaire}}/I_{\text{parallèle}}$ ¹ peut nous renseigner sur le nombre de ces particules fractales, par rapport aux monomères.

Des mesures de ce rapport ont donc été effectuées dans le canal 90°, avec $\lambda=500\text{nm}$, en fonction de la charge moteur, et les résultats sont présentés sur la figure suivante:

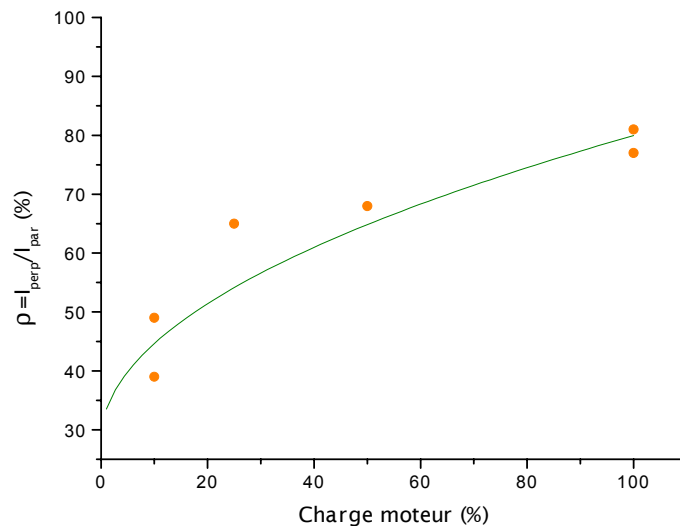


Figure 17: Rapport de dépolarisation à $\lambda= 500\text{nm}$ et $\theta=90^\circ$ en fonction du régime moteur

Le rapport de dépolarisation augmente, ce qui est consistant avec une augmentation du nombre d'agréats pour de fortes charges moteur. Une courbe de tendance polynomiale a été ajustée, uniquement pour bien visualiser ce résultat, qui est encore une fois en accord avec nos observations en SEM.

Grâce aux sections efficaces calculées par R.Botet, nous avons pu relier le rapport de dépolarisation avec le rapport du nombre de monomères sur le nombre d'agréats. Pour simplifier dans un premier temps, seules deux tailles caractéristiques ont été considérées: $r_0 = 30\text{nm}$ pour les monomères et $R_g = 100\text{nm}$ pour les fractales. Le rapport des intensités est calculé à partir du rapport des sections efficaces pondérées par le nombre de particules, en tenant compte de la polarisation du laser :

¹ "perpendiculaire" (resp. "parallèle") désignant l'intensité mesurée après l'analyseur en position croisée (resp. "parallèle")

$$\text{Eq. 47} \quad \rho = \frac{I_{\text{perpendiculaire}}}{I_{\text{parallèle}}} \approx \frac{N_{\text{agg}} \frac{d\sigma^{\text{agg}}}{d\Omega_{H,V}} (\theta=90^\circ, \lambda=500\text{nm})}{N_{\text{agg}} \frac{d\sigma^{\text{agg}}}{d\Omega_{H,H}} (\theta=90^\circ, \lambda=500\text{nm}) + N_{\text{mono}} \frac{d\sigma^{\text{mono}}}{d\Omega_{H,H}} (\theta=90^\circ, \lambda=500\text{nm})}$$

Où :

N_{agg} est le nombre d'agrégats de rayon $R_g=100\text{nm}$

N_{mono} est le nombre de monomères de rayon $r_0=30\text{nm}$

le premier indice ("H" ou "V") pour la section efficace désigne l'état de polarisation du laser incident, le deuxième indique l'orientation de l'analyseur: "H" pour horizontale (ou parallèle) et "V" pour verticale (ou perpendiculaire).

La section efficace des monomères est donnée par la théorie de Rayleigh (ou Mie avec $r_0=30\text{nm}$) ; elle est très faible, et donc négligée, dans le canal perpendiculaire (polariseur croisé).

Les sections efficaces des agrégats sont calculées par R.Botet.

Le rapport de dépolarisation peut donc s'écrire en fonction du poids relatif des monomères vis à vis des agrégats ($N_{\text{mono}}/N_{\text{agg}}$) :

$$\text{Eq. 48} \quad \rho = \frac{\frac{d\sigma^{\text{agg}}}{d\Omega_{H,V}}}{\frac{d\sigma^{\text{agg}}}{d\Omega_{H,H}} + \frac{N_{\text{mono}}}{N_{\text{agg}}} \cdot \frac{d\sigma^{\text{mono}}}{d\Omega_{H,H}}}$$

La Figure 18 présente la variation de ce rapport de polarisation calculé en fonction du rapport entre le nombre de monomères et le nombre d'agrégats:

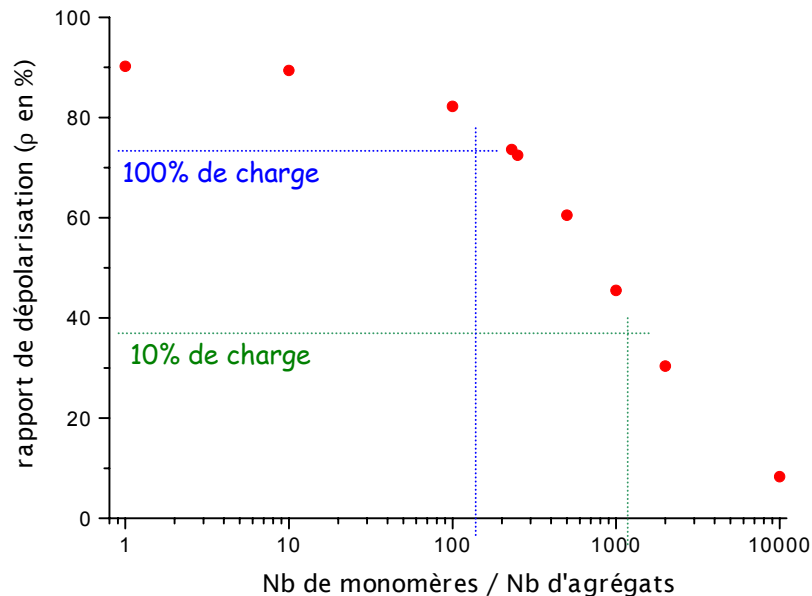


Figure 18: rapport de dépolarisation calculé pour la diffusion à 90° ($\lambda=500\text{nm}$)

En reportant les rapports de dépolarisation obtenus avec les mesures optiques, il est donc possible d'estimer le poids relatif des monomères aux deux charges moteur 10% et 100%. On note que ce

poinds semble très important à bas régime comme à pleine charge moteur, ce qui pourrait expliquer les premières dépendances spectrale observées sans analyseur (pentes -4): les monomères dominant dans la diffusion totale. Ces résultats sont également en accord avec les mesures avec analyseur à 10% de charge, où le nombre de monomères semblait encore trop important devant celui des agrégats.

Les distributions de taille estimées avec les observations en SEM s'accordent avec ces résultats de façon qualitative (plus d'agrégats observés à 100% de charge qu'à 10%), mais pas quantitativement. Rappelons cependant que l'impaction sur filtres est une méthode qui n'est pas effectuée en temps réel et qui omet un très grand nombre de petites particules. D'autre part, le calcul qui a été fait ne tient pas compte de toute la distribution de taille.

3.3.3. Mesures dans l'U.V.

Les mesures UV (entre 260nm et 300nm) ont été effectuées en même temps que des mesures dans le visible (entre 420nm et 600nm), en intercalant le système de doublage de fréquence (cristaux KDP) pour chaque longueur d'onde. La polarisation du laser est alors inversée (perpendiculaire) pour les mesures UV par rapport au visible, mais ceci a pour avantage de raccorder les résultats pour les deux domaines d'étude (mêmes conditions expérimentales).

Les résultats sont présentés sur les figures suivantes :

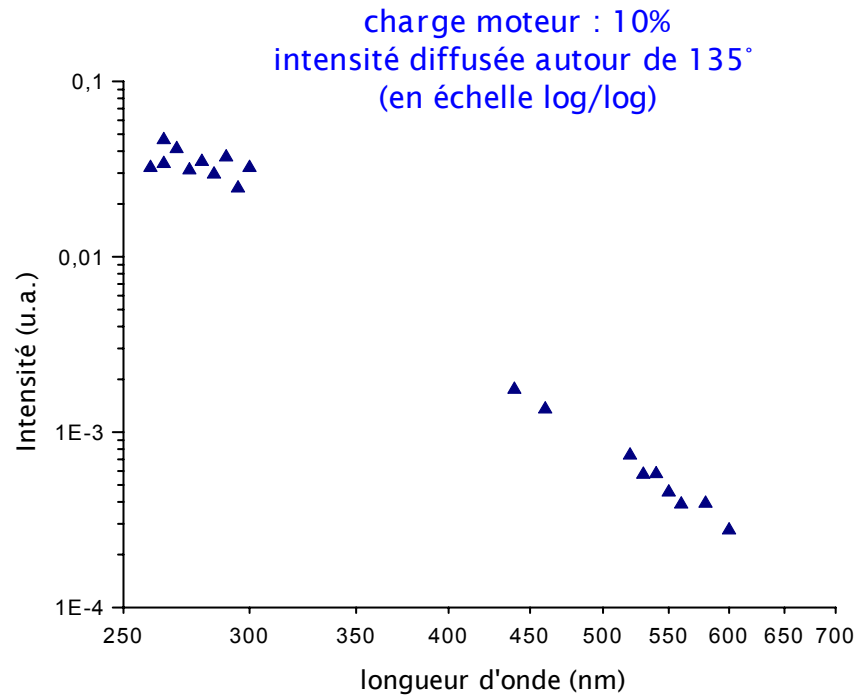


Figure 19: Mesures spectrales visible et UV de la diffusion autour de 135°, bas régime

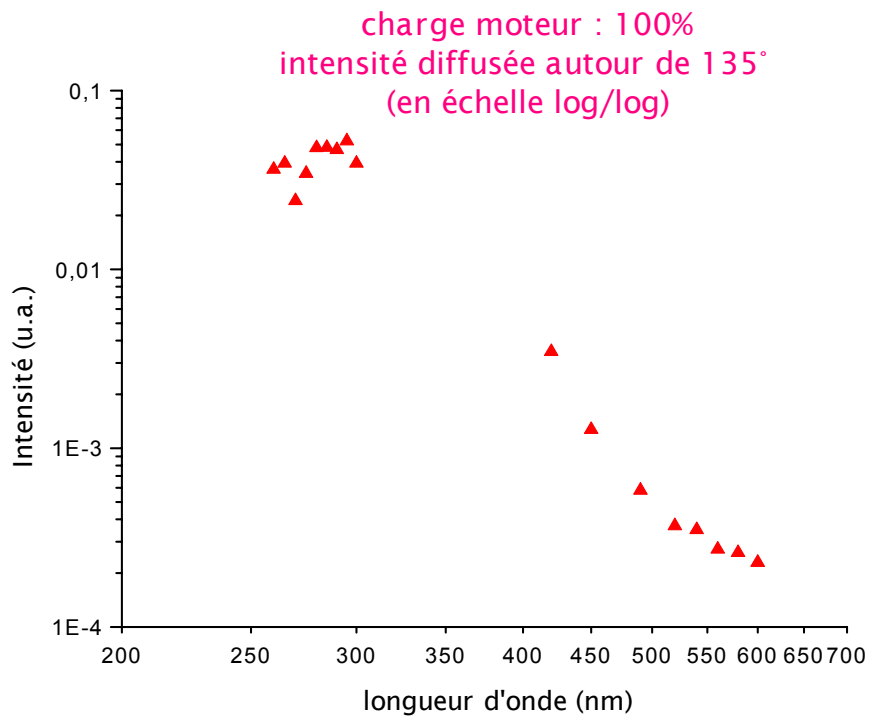


Figure 20: Mesures spectrales visible et UV de la diffusion autour de 135°, pleine charge

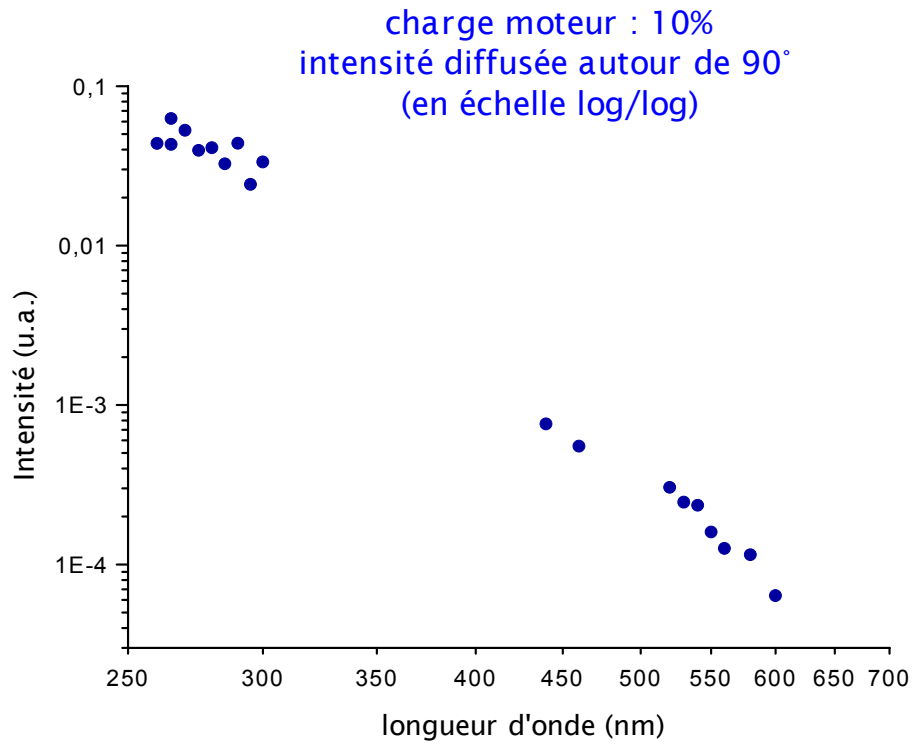


Figure 21: Mesures spectrales visible et UV de la diffusion autour de 90°, bas régime

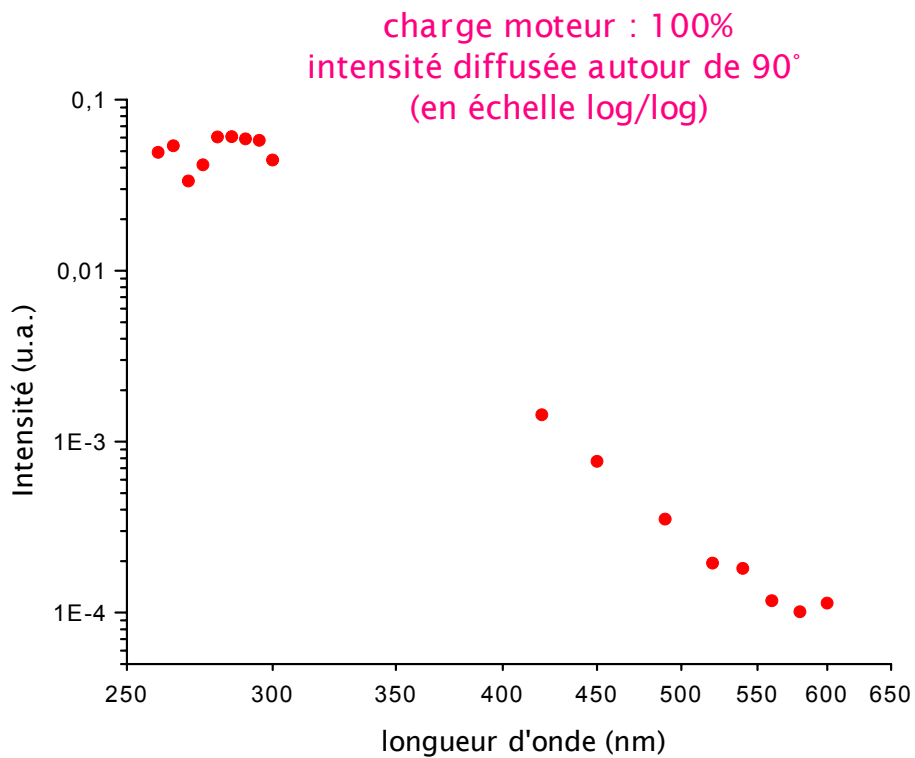


Figure 22: Mesures spectrales visible et UV de la diffusion autour de 90°, pleine charge

Une nette différence est observée entre les deux régimes moteur étudiés, pour la diffusion à 90°, comme pour celle à 135° : on distingue un plateau dans l'UV pour le régime 100% de charge, qui ne semble pas exister à 10% de charge. Au vu des précédents résultats, nous attribuons ce comportement aux agrégats fractales, présents en plus grand nombre à 100% de charge.

Ce plateau, voire diminution, de la dépendance spectrale nous fait évidemment penser à une absorption, qui pourrait être caractéristique des agrégats eux-mêmes (partie imaginaire de l'indice de réfraction augmentant dans l'U.V. ?), ou bien provenir d'autres composés adsorbés à leur surface. En effet, lors de précédent travaux sur la détection des aérosols biologiques par une méthode de fluorescence induite par laser (LIF), et sur l'interférence possible avec des hydrocarbures ou des résidus de combustion, nous avons mis en évidence la présence de plusieurs types de HAP adsorbés à la surface des suies [Thomasson, 2000]. La fluorescence de ces suies excitées par un laser à 266nm (SHG¹ d'un laser Nd:YAG) possède en effet une signature caractéristique des hydrocarbures, comme le montre la figure suivante:

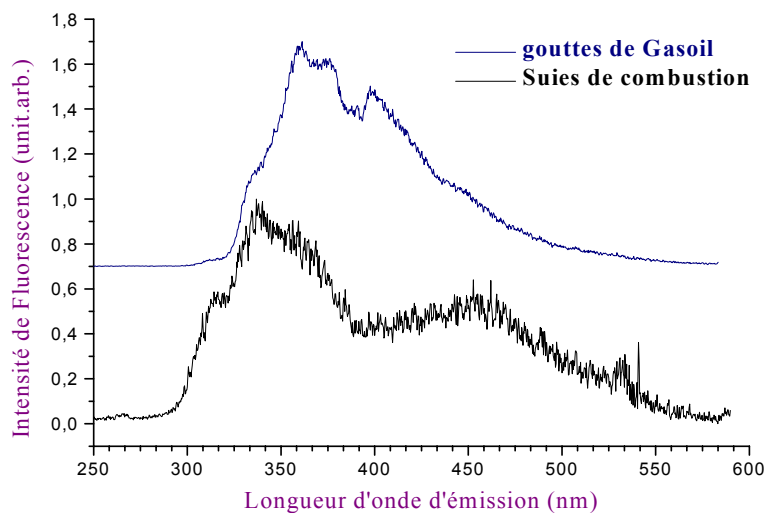


Figure 23: Spectres de fluorescence induite par laser d'hydrocarbures et de suies [Thomasson, 2000]

Des recherches pourront donc être poursuivies dans cette direction.

Notons également que dans ce domaine, la longueur d'onde se rapproche de la taille des agrégats, et que des phénomènes de résonance dans l'absorption de la lumière pourraient alors intervenir. Cette hypothèse reste à confirmer, mais il pourrait s'agir alors d'une méthode efficace pour connaître la taille typique des agrégats.

Au moment de l'écriture de ce mémoire, les recherches continuent au LASIM, en collaboration avec R.Botet. Les sections efficaces sont calculées dans l'U.V. en faisant varier la taille des monomères, la dimension fractale, le nombre de monomères dans les agrégats, et l'indice de réfraction.

¹ Génération de Seconde Harmonique

4. Conclusion et perspectives

Cette étude a permis dans un premier temps de se familiariser avec les théories de diffusion de la lumière par des aérosols, ainsi que de regrouper les principales caractéristiques connues des suies fractales issues d'une combustion. L'étude de la diffusion multispectrale par des particules issues d'un moteur diesel a permis ensuite de confronter expérience et théorie: l'analyse des résultats est effectuée en utilisant des théories de diffusion de la lumière par des particules fractales.

Ces expériences originales ont mis en évidence plusieurs caractéristiques importantes des suies de type diesel, issues d'un échappement moteur :

- un tel échappement est composé de petites particules (monomères) homogènes, de rayon moyen compris entre 20 nm et 40 nm; et d'agrégats de forme fractale (amas de monomères), entre 80 nm et 250 nm de rayon de giration.
- la dimension fractale des agrégats se situe autour de 1,9 (entre 1,8 et 2)
- ces particules fractales sont vraisemblablement le siège d'une diffusion multiple intra-agrégat (interaction entre les monomères).
- leur nombre relatif vis à vis des petites particules augmente avec le pourcentage de charge moteur, bien que le poids des monomères reste important à tous les régimes moteur.
- des mesures dans l'U.V. montrent une absorption en dessous de 300 nm, qui est attribuée aux agrégats.

Cette étude a également montré la faisabilité d'un système optique basé sur une simple mesure du rapport de dépolarisation pour estimer le poids relatif des petites particules sur les grosses, à la sortie d'un échappement moteur.

L'analyse des résultats n'est pas complète dans ce mémoire, et plusieurs travaux de perspectives sont envisagés ou envisageables:

- les sections efficaces théoriques des agrégats continuent d'être calculées, en tenant compte également d'une variation de l'indice de réfraction (partie imaginaire) avec la longueur d'onde.
- des mesures avec un angle de détection de 10° n'ont pas encore été exploitées; elles peuvent peut-être apporter des éléments d'analyse supplémentaires.
- les observations en SEM pourraient être complétées et comparées avec des mesures SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer).
- il serait intéressant de pouvoir isoler un de ces aérosols de suie dans un piège quadru-polaire (piège de Paul) et d'étudier sa réponse optique (diffusion angulaire, diffusion totale, extinction,...)
- ou encore d'observer ces particules en champ proche, en collaboration avec le pôle "nano-optique" au LASIM, pour par exemple mieux localiser la fluorescence des HAP adsorbés à la surface.

L'étude optique des aérosols urbains est donc un domaine de recherche assez riche, et qui se connecte à beaucoup d'autres sujets (physique, chimie, biologie,...). Dans le prochain chapitre consacré aux campagnes de mesures LIDAR en air ambiant, nous allons retrouver des mesures d'aérosols urbains par LIDAR, utilisant un algorithme basé sur la théorie de Mie, ainsi que sur des observations en SEM et RX. L'interférence de ces aérosols sur la mesure DIAL de l'ozone sera également discutée.

5. Références

- Asano S., "Light scattering properties of spheroidal particles", *Appl.Opt.*, 18, (5), pp.712-723 (1979).
- Barber P. and C. Yeh, "Scattering of electromagnetic waves by arbitrary shaped dielectric bodies", *App.Opt.*, 14, pp.2864-2872 (1975).
- Barber P. W. and R. K. Chang, *Opticals effects associated with small particles*, (World Sci. Publish., Singapore, 1988).
- Berry M. V. and I. C. Percival, "Optics of fractal cluster such as smoke", *Optica Acta*, 33, pp.577-591 (1986).
- Bohren C. F. and D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*, (J. Wiley and Sons, New York, 1983).
- Borghese F., P. Denti, R. Saija and O. Sindoni, "Optical properties of spheres containing a spherical eccentric inclusiuon", *Josa A*, 9, pp.1327-1335 (1992).
- Botet R. and F. Dzierdzinl, "Aggregation in an expanding cloud: experiments and numerical simulations", *J.Phys II*, 1, pp.343-352 (1991).
- Botet R., R. Julien and V. M. Shalaev, "Resonant light scattering by fractal clusters", *Phys.Rev. B*, 45, pp.7592 (1992).
- Botet R. and P. Rannou, "Multispectral backscattering: a fractal-structure probe", (2000).
- Botet R., P. Rannou and M. Cabane, "Sensitivity of some optical properties of fractals to the cut-off function", *J.Phys. A : Math.Gen.*, 28, pp.297-316 (1995).
- Botet R., P. Rannou, M. Cabane and E. Chassefière, "A new interpretation of scattered light measurements at Titan's limb", *J.Geoph.Res.*, 102, pp.10997-11013 (1997).
- Botet R., V. M. Shalaev and M. I. Stockman, "Resonant excitation and nonlinear optics of fractals", *Physica A*, 185, pp.181-186 (1992).
- Botet R., V. M. Shalaev and M. I. Stockman, "Nonlinear optics of fractal nanomaterials: Small-particle composites and self-affine thin film", *Physica A*, 241, pp.249-258 (1997).
- Botet R., M. I. Stockman, V. M. Shalaev, M. Moskovits & T. F. George, "Enhanced Raman scattering by fractals clusters: Scale-invariant theory", *Am.Phys.Soc.*, 46, pp.2821-2830 (1992).
- Chang H. and T.T. Caralampoulos, *Proc. Roy. Soc. London A*, 430, pp.577-591 (1990).
- Chylek P., V. Ramaswamy, R. Cheng and G. Pinnick, "Optical properties and mass concentration of carbocaceous smokes", *App.Opt.*, 20, pp.2980-2985 (1981).
- Colbeck I., B. Atkinson and Y. Johar, "The morphology and optical properties of soot produced by different fuels", *J. Aerosol Sci.*, 28, (5), pp.715-723 (1997).
- Courant R. & D. Hilbert, *Methods of mathematical physics - Vol I*, (Wiley Interscience, N-Y, 1953).
- D'Alessio A., A. Ciajolo, A. D'Anna and P. Minutolo, "Chemistry and diagnostics of fuel-rich combustion" in *From molecular dynamics to combustion chemistry* (World Scientific, 1992)
- D'Alessio A., A. D'Anna, G. Gambi & P. Minutolo, "The spectroscopic characterisation of UV absorbing nanoparticles in fuel rich soot forming flames", *J. Aerosol Sci.*, 29, (4), pp.397-409 (1998).

- De-Juliis S., M. Barbini, S. Benecchi, F. Cignoli and G.Zizak, "Diffusion flame by multiwavelength analysis of soot radiation", *Combust. Flame*, 115, (253-261), (1998).
- Di-Stasio S. and P. MAssoli, "Morphology, monomer size concentration of agglomerates constituted by Rayleigh particules as retrieved from scattering/extinction measurements", *Combust. Sci. and Tech.*, 124, pp.219-247 (1997).
- Dobbins R.A. and C.M. Megaridis, "Absorption and scattering of light by polydisperse aggregates", *Appl.Opt.*, 30, (33), pp.4747-4754 (1991).
- Gangopadhyay S., I. Elminyawi and C. Sorensen, "Optical structure factor measurements of soot particles in a premixed flame", *Appl.Opt.*, 30, (33), pp.4859-4864 (1991).
- Guinier A., "La diffraction des rayons X aux tres petits angles: application a l'etude de phenomenes ultramicroscopiques", *Ann. Phys.*, 12, pp.161-237 (1939).
- Hovenac E.A., "Calculation of far field scattering from nonspherical particles using a geometrical optics approach", *Appl.Opt.*, 30, (33), pp.4739-4746 (1991).
- Huang P.F., B.J. Turpin, M.J. Piphoo, D.B. Kittelson and PH. McMurry, "Effects of water condensation & evaporation on diesel chain-agglomerat morphology", *J. Aerosol Sci.*, 3, pp.447-459 (1994).
- Jackson J. D., *Classical Electrodynamics* , (Wiley and Sons, New York, 1975).
- Kolb M., R. Botet and R. Julien, "Scaling of kinetically growing clusters", *Phys. Rev. Lett.*, 51, pp.1123-1126 (1983).
- Köylü Ü.Ö., Y. Xing and D.E. Rosner, "Fractal morphology analysis of combustion-generated aggregates using angular light scattering and Electron Microscope Images", *Langmuir*, 11, pp.4848-4854 (1995).
- Latimer P., A. Brunsting, B. E. Pyle and C. Moore, "Effects of asphericity on single particle scattering", *App.Opt.*, 17, pp.3152-3158 (1978).
- Lin M.Y. et al., "Universal Reaction-Limited Colloid Agregation", *Phys. Rev. A*, 41, pp.2005-2020 (1990).
- Mandelbrot B.B., *The fractal theory of nature* , (Freeman, New York, 1983).
- Manickavasagam S. and M. Mengüç, "Scattering matrix elements of fractal-like soot agglomerates", *App.Opt.*, 36, (6), pp.1337-1351 (1997).
- Markel V.A., V.M. Shalaev and T.F. George, "Some theoretical & numerical approaches to the optics of fractal smoke" in *Optics of nanostructured materials* (Wiley, NewYork, 2000)
- Martin J.E. and A.J. Hurd, "Scattering from fractals", *J. Appl. Chryst.*, 20, pp.61-78 (1987).
- Meakin P., "Formation of fractal clusters and networks by irreversible Diffusion-Limited-Aggregation", *Phys. Rev. Lett*, 51, pp.1119-1122 (1983).
- Meakin P., "Effects of clusters trajectories on cluster-cluster aggregation : a comparison between linear and brownian trajectories in 2 and 3 dimensional simulations", *Phys. Rev. A*, 29, pp.997-999 (1984).
- Measures R.M., *Laser Remote Sensing* , (Krieger publishing company, Malabar, Florida, 1992).
- Mie G., "Beiträge zur optik trüber speziell kolloidaler metallösungen", *Ann.Phys.*, 25, pp.337-445 (1908).

- Mondelain D., B. Vezin, E. Frejafon, V. Boutou, A. Thomasson and J.P. Wolf, "Lidar infrarouge basé sur un oscillateur paramétrique optique pour la détection des aérosols", *J. Phys. IV France*, 10, pp.Pr8-157 (2000).
- Mulholland G.W. and R.D. Mountain, "Coupled dipole calculation of extinction coefficient and polarization ratio for smoke aggregates", *Combust. Flame*, 119, pp.56-68 (1999).
- Mulholland G.W., R.J. Sampson, R.D. Mountain and R.H. Ernst, "Cluster size distribution for free molecular agglomeration", *Energy & Fuels*, 2, pp.481-486 (1988).
- Rambaldi P., Développement de nouvelles sources laser accordables de l'Ultra-Violet à l'Infra-Rouge pour une application LIDAR, thèse de Physique, Univ. C. Bernard Lyon 1 -n°271-97, (1997)
- Rayleigh L., "On the light from the sky, its polarisation and color", *Philos. Mag*, 41, pp.107-120 et 274-279 (1871).
- Shi J.P., R.M. Harrison and F. Brear, "Particle size distribution from a modern heavy duty diesel engine", *The Science of the Total Environment*, 235, pp.305-317 (1999).
- Skillas G., S. Künzel, H. Burtscher, U. Baltensperger and K. Siegmann, "High fractal-like dimension of diesel soot agglomerates", *J. Aerosol Sci.*, 29, (4), pp.411-419 (1998).
- Sorensen C., J. Cai and N. Lu, "Light-scattering measurements of monomer size, monomers per aggregate, and fractal dimension for soot aggregate in flames", *App.Opt.*, 31, (30), pp.6547-6557 (1992).
- Sorensen C., S. Gangopadhyay and I. Elminyaw, "Optical structure factor measurements of soot particles in a premixed flame", *App.Opt.*, 30, (33), pp.4859-4864 (1991).
- Sorensen C. and N. Lu, "Depolarized light scattering from fractal soot aggregates", *Phys.Rev. E*, 50, (4), pp.3109-3115 (1994).
- Sorensen C.M., "Light scattering by fractal aggregates: a review", to be published in *Aerosol Sci. & Technol.*, (2001).
- Teixeira J., "Experimental methods for studying fractal aggregates" in *On growth and form fractal and non-fractal patterns in Physics* (H.E. Stanley, Nijhoff, Dordrecht, 1986)
- Thomasson A., V. Boutou, D. Mondelain, B. Vezin, E. Frejafon and J.P. Wolf, "Vers une détection optique sélective des agents biologiques et des résidus de combustion d'hydrocarbures", *J. Phys. IV France*, 10, pp.Pr8-215 (2000).
- Toon O.B. and T.P. Ackerman, "Algorithms for the calculation of scattering by stratified spheres", *App.Opt.*, 20, pp.3657-3660 (1981).
- Weitz D.A. and M. Oliviera, "Fractal structure formed by kinetic aggregation of aqueous gold colloids", *Phys. Rev. Lett.*, 52, pp.1433-1436 (1984).
- Wiscombe W.J., "Improved Mie scattering algorithms", *App.Opt.*, 19, pp.1505-1509 (1980).
- Witten T.A. and L.M. Sander, *Phys. Rev. Letter*, 47, pp.1400 (1981).
- Wu J.S., S.S. Krishnan and G.M. Faeth, "Refractive indices at visible wavelengths of soot emitted from buoyant turbulent diffusion flames", *J. of Heat Transfert*, 119, pp.230-237 (1997).
- Xing Y., Ü.Ö. Köylü and D.E. Rosner, "In situ light-scattering measurements of morphologically evolving flame-synthesised oxide nano-aggregates", *Appl.Opt.*, 38, (12), pp.2686-2696 (1999).
- Xu Y., "Electromagnetic scattering by an aggregate of spheres: far field", *App.Opt.*, 36, (36), (1997).

Chapitre 5: Campagnes de mesures LIDAR en air ambiant - Lyon, Paris, été 1999

- Plan du chapitre 5 -

1. CAMPAGNE D'ETUDE DE L'OZONE SUR LYON (« ELO » - JUIN 1999).....	173
1.1. STRATEGIE DE LA CAMPAGNE DE MESURE	173
1.2. MESURES QUANTITATIVES DES AEROSOLS AVEC LE LIDAR DU LASIM	176
1.2.1. <i>Mesurer les aérosols par LIDAR</i>	176
1.2.2. <i>Résultats du LIDAR aérosols</i>	179
1.2.3. <i>Détermination de la couche limite pour la modélisation</i>	181
1.3. MESURES DE L'OZONE AVEC LE LIDAR 510M.....	184
1.3.1. <i>Résultats LIDAR/DIAL ozone - Comparaisons LIDAR / capteurs</i>	184
1.3.2. <i>Comparaison mesures LIDAR / résultats modélisation</i>	188
1.4. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES POUR LA CAMPAGNE ELO	195
2. CAMPAGNE D'OZONE A PARIS, JUILLET 1999	196
2.1. STRATEGIE DE LA CAMPAGNE	196
2.2. RESULTATS - COMPARAISONS LIDAR / CAPTEURS.....	198
2.3. ETUDE STATISTIQUE DES RESULTATS	207
2.3.1. <i>Explication du test statistique utilisé</i>	207
2.3.2. <i>Résultats sur la totalité des mesures</i>	208
2.3.3. <i>Résultats selon les altitudes</i>	209
2.3.4. <i>Discussion des résultats</i>	210
2.3.5. <i>Conclusion de l'étude</i>	217
2.4. DISCUSSION SUR LA FORMATION DE L'EPISODE D'OZONE ENREGISTRE	218
2.5. CONCLUSION DE LA CAMPAGNE DE PARIS	224
3. CONCLUSION DU CHAPITRE.....	225
4. REFERENCES	226

Ce dernier chapitre est consacré à l'analyse de deux grandes campagnes de mesure effectuées à Lyon et à Paris, durant l'été 1999. Les problèmes de pollution estivale étant principalement dus à l'ozone (smog d'été), ces campagnes étaient dédiées à la mesure et à l'étude de la mise en place d'épisodes d'ozone. Pour cela, le LIDAR fut utilisé conjointement aux capteurs classiques ponctuels appartenant aux réseaux de surveillance de la qualité de l'air. A Lyon, le maillage au sol du réseau de capteurs fut complété en altitude par des mesures DIAL d'ozone ainsi que des mesures aérosols par technique LIDAR-MEB-RX¹, pour alimenter et valider un modèle physico-chimique tridimensionnel de l'atmosphère. A Paris, l'accent a été mis sur l'évaluation et la validation des mesures LIDAR/DIAL d'ozone en air ambiant, et le site du champ de Mars avec la Tour Eiffel à été choisi pour pouvoir obtenir des comparaisons avec des capteurs fixes placés à trois altitudes différentes : au sol, à 50m et à 300m. [Godet, 1999 ; Thomasson, 1999 ; Frejafon, 2000 ; Ménard, 2000 ; Thomasson, 2000 ; Thomasson, 2000]

¹ Microscopie Electronique à Balayage et à fluorescence Rayons X.

1. Campagne d'Etude de l'Ozone sur Lyon (« ELO » - juin 1999)

La campagne ELO (Etude Lyon Ozone) s'est déroulée les 22, 23 et 24 juin 1999. Elle a été coordonnée par l'ADEME et fut le fruit d'une collaboration entre plusieurs équipes : le réseau de surveillance de qualité de l'air de la Ville de Lyon (COPARLY), le Département d'Ecologie Urbaine (DEU) de la Ville de Lyon, le pôle « Qualité de l'Air » du centre de recherche ELF à Solaize (CRES), la société EXP'AIR, et notre équipe « laser et environnement » au LASIM (Université Lyon1).

1.1. Stratégie de la campagne de mesure

Outre d'étudier la formation de l'ozone en effectuant des mesures pendant la mise en place d'un épisode de forte pollution en été, cette campagne avait pour ambition de valider un modèle physico-chimique déterministe tridimensionnel (type UAM-V¹ [Gery, 1988] [Morris, 1990]), capable de reproduire la situation. Ce type de modèle, à partir de nombreux paramètres d'entrée (topographie, météorologie, hauteur de couche limite atmosphérique, sources et cadastre d'émissions des polluants primaires, trafic automobile,...) et à partir d'un calcul tridimensionnel eulérien (photochimie, transports, dispersion, conditions aux bords,...), permet de simuler l'évolution temporelle en concentration des principaux polluants atmosphériques, inertes ou chimiquement réactifs, tels que l'ozone, les NO_x, le SO₂, ... [Pajot, 1999]

Le domaine d'étude du modèle couvrait une surface de 204x204 km² centrée autour de l'agglomération lyonnaise, découpée en cellules primaires de 4x4 km², et avec 7 niveaux de stratification en altitude, du sol à 2000m par rapport au terrain. L'utilisation d'un large réseau de capteurs et l'élaboration d'un cadastre d'émission étaient donc indispensables à une telle modélisation. Le DEU de la Ville de Lyon et COPARLY avaient en charge de relever les mesures des capteurs sur la cinquantaine de sites répartis sur l'agglomération lyonnaise et ses environs (cf. Figure 1). Le CRES mesurait les NO_x et les COV avec des capteurs embarqués dans un camion, ainsi que les données météorologiques (température, humidité, vitesse et direction du vent). Le CRES s'est également investi pour obtenir le cadastre des émissions sur 5 ans, et s'occupait de la modélisation, en collaboration avec O.Duclaux (EXP'AIR²), expert en modélisation atmosphérique.

¹ Urban Airshed Model Variable-grid

² EXP'AIR: 45 rue du Meal, 26600 Tain l'hermitage, France.

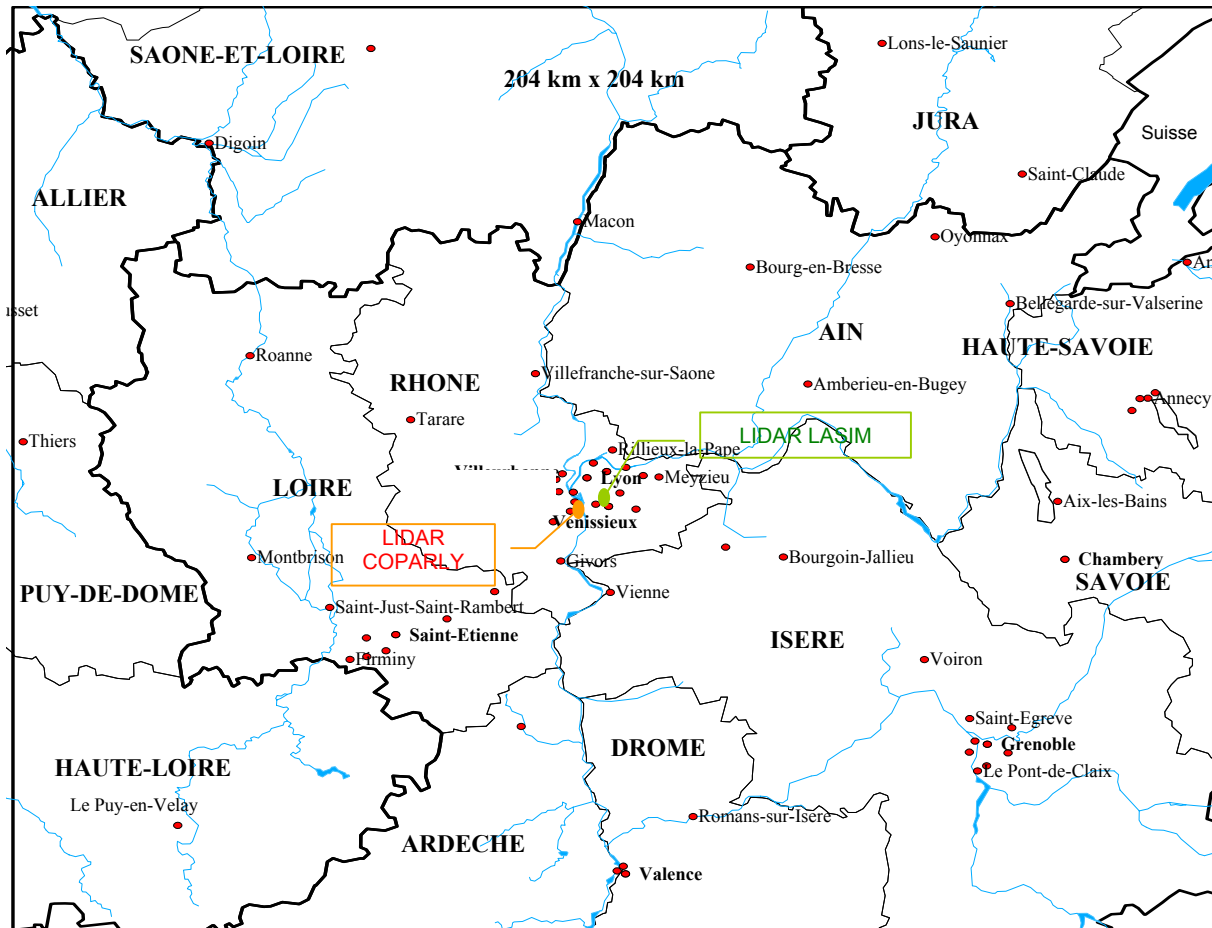


Figure 1 : domaine d'étude du modèle UAM-V et emplacement des sites de mesures, lors de la campagne ELO (Etude Lyon Ozone - juin 1999)

Pour évaluer et valider ce modèle, trois jours de mesures continues (jour et nuit) de l'ozone ont été effectués avec le LIDAR/DIAL ELIGHT 510M de COPARLY. Ce dernier était placé au confluent du Rhône et de la Saône, sur un site suffisamment dégagé pour effectuer des tirs angulaires aussi bien Est-Ouest que Nord-Sud (une fois sur deux), et stratégiquement proche des principales sources d'émission de l'agglomération lyonnaise (couloir de Feyzin, Sud de Lyon). La Figure 2 présente un exemple d'une telle mesure angulaire, et permet de se rendre compte de l'utilité du LIDAR pour sa représentativité vis à vis de la modélisation (Figure 3). Il permet en effet d'obtenir des mesures sur de grandes distances en altitude (environ 1500m) et à l'horizontale (presque 3000m) qui, bien que locales à l'échelle horizontale du maillage entier du modèle, sont assez représentatives vis à vis d'une cellule primitive (4km x 4km x 2km). La distribution verticale calculée par le modèle peut alors être directement comparée aux profils LIDAR, donnant une référence plus réaliste qu'une mesure ponctuelle.

Les mesures LIDAR peuvent être validées en quelques points (aux basses altitudes) par comparaison avec les capteurs fixes d'ozone se trouvant dans le champ de visée, puis la modélisation peut prendre en compte ces mesures pour améliorer sa précision.

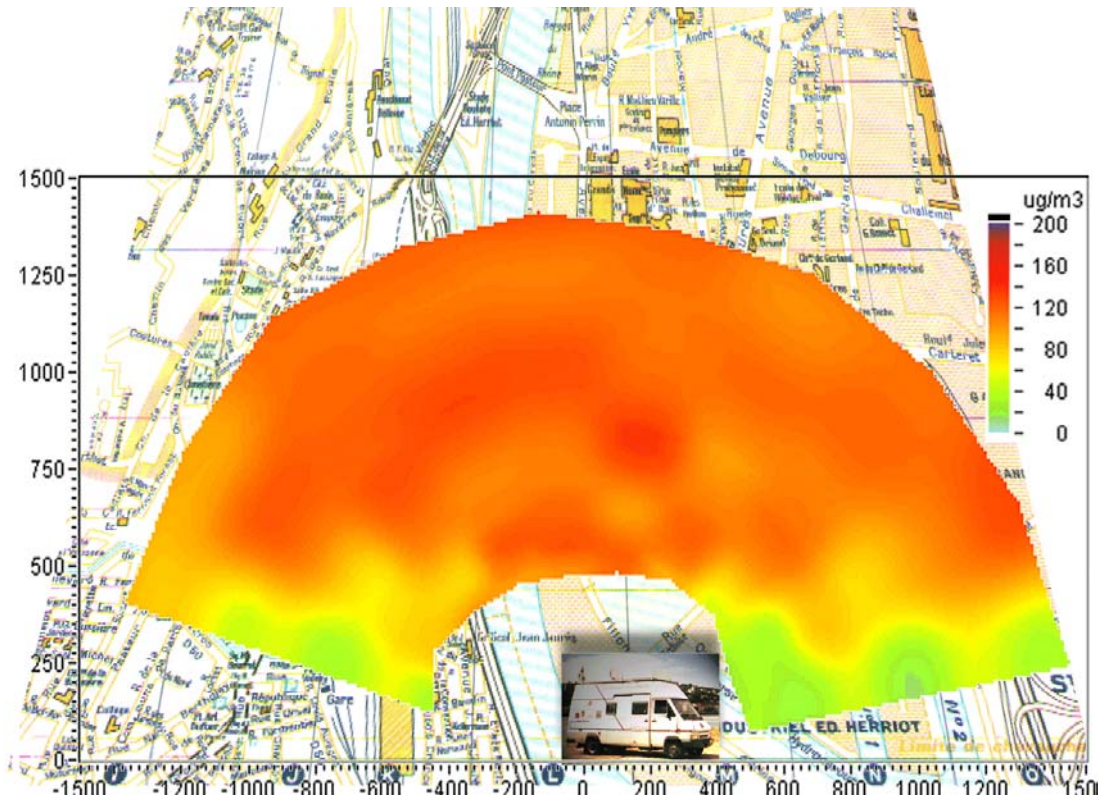


Figure 2 : Exemple d'une mesure angulaire Est-Ouest d'ozone réalisée par le LIDAR/DIAL de COPARLY pendant la campagne ELO, le 23 juin 1999 à 07h30 (heure TU, Sud de Lyon).

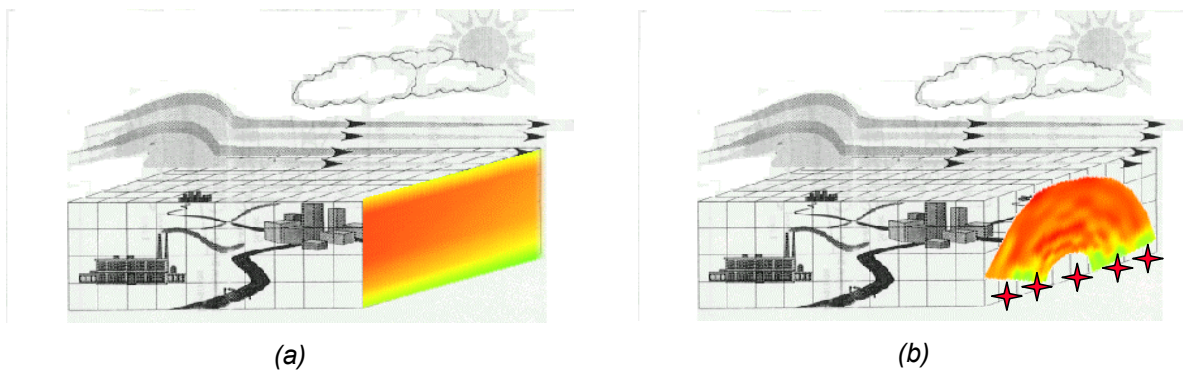


Figure 3: Schéma de comparaison 2D entre la modélisation(a) et le LIDAR et des capteurs(b)

Enfin, à l'Université (au LASIM), nous mesurons la concentration en aérosols avec le LIDAR du laboratoire, selon une technique déjà utilisée [Frejafon, 1998 ; Kasparian, 1998], combinant LIDAR, microscopies MEB et RX (cf. chapitre précédent), que nous développons un peu plus ci-après. Ceci, dans le but d'apporter des corrections aux mesures d'ozone du LIDAR/DIAL vis à vis des interférences avec les aérosols (cf. chapitre 3), mais aussi d'identifier la stratification et l'évolution de la couche limite urbaine au-dessus de Lyon. Ce dernier point fut un paramètre d'entrée très important pour la modélisation, et nous commençons par présenter ces résultats.

1.2. Mesures quantitatives des aérosols avec le LIDAR du LASIM

1.2.1. Mesurer les aérosols par LIDAR

Le LIDAR du laboratoire LASIM utilise un laser accordable Ti:Sa de la société ELIGHT, dont les caractéristiques sont semblables à celles de l'oscillateur du LIDAR 510M (cf. chapitre 2). Le télescope est de type "Cassegrain" avec un miroir de 400mm de diamètre et une focale de 1,20m. La détection se fait au moyen d'un photomultiplicateur placé au foyer du télescope, et le signal est enregistré sur un oscilloscope numérique, connecté à un ordinateur. Le laser pompe un cristal de KDP, doubleur de fréquence. Les impulsions sont donc émises dans l'U.V. (<400nm, en sécurité oculaire) avec une puissance de 5 à 10 mJ. La portée est estimée entre 2 et 3 km. (cf. schéma du LIDAR Figure 4)

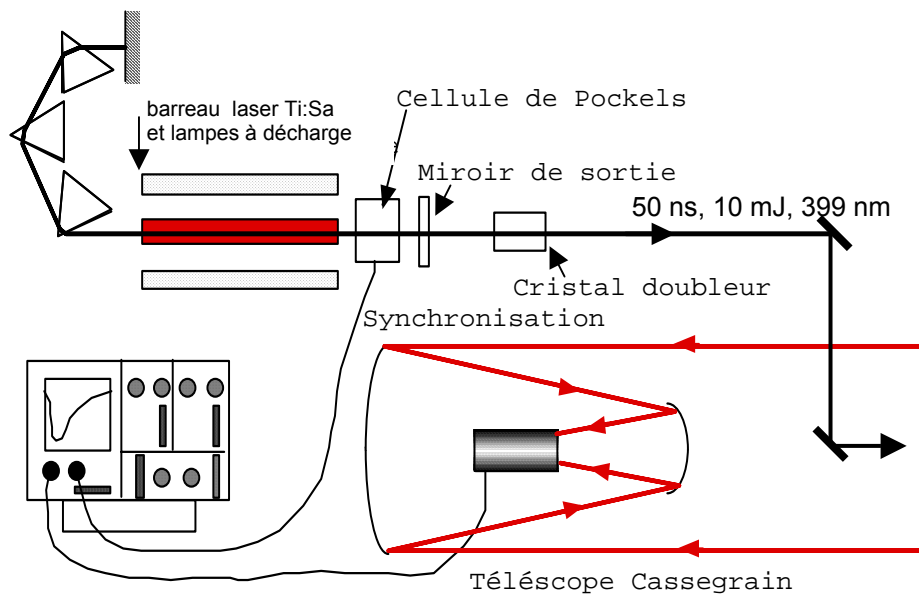


Figure 4: Schéma du montage LIDAR mono-fréquence utilisé pour la détection des aérosols au LASIM

Rappelons ici l'équation générale d'un signal LIDAR (cas de la diffusion simple, cf. chapitre 2):

$$\text{Eq. 1} \quad I(R, \lambda) = I_0(\lambda) \cdot \frac{A_0}{R^2} \cdot \zeta(R, \lambda) \cdot \Delta R \cdot \beta(R, \lambda) \cdot \exp \left\{ -2 \int_0^R \alpha(R', \lambda) \cdot dR' \right\}$$

Il faut donc trouver un moyen d'inverser le signal, i.e. de résoudre cette équation intégrale à deux inconnues : le coefficient d'extinction α et celui de rétrodiffusion β .

La technique DIAL nous l'avons vu par exemple, utilise deux longueurs d'ondes très proches l'une de l'autre, pour lesquelles l'absorption (α) est très différente, mais la rétrodiffusion (β) varie peu et peut être considérée comme constante.

Pour la plupart des autres techniques LIDAR, on définit une fonction à partir du signal corrigé en distance :

$$\text{Eq. 2} \quad L(R, \lambda) = \ln(I(R, \lambda) \cdot R^2) = \ln(I_0(\lambda) \cdot A_0 \cdot \zeta(R) \cdot \zeta(\lambda) \cdot \Delta R) + \ln(\beta(R, \lambda)) - 2 \cdot \int_0^R \alpha(r, \lambda) \cdot dr$$

Après la compression géométrique (cf. chapitre 2), $\zeta(R)$ tend vers 1, et le premier terme ne dépend plus de R, de sorte que :

$$\text{Eq. 3} \quad \frac{dL(R, \lambda)}{dR} = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{d\beta(R, \lambda)}{dR} - 2 \cdot \alpha(R, \lambda)$$

En admettant que l'atmosphère soit homogène par zone, on peut alors supposer que β reste constant dans chacune de ces zones, et on a :

$$\text{Eq. 4} \quad \frac{d(L(R, \lambda))}{dR} = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{d(\beta(R, \lambda))}{dR} - 2 \cdot \alpha(R, \lambda) \cong -2 \cdot \alpha(R, \lambda)$$

$$\Leftrightarrow \alpha(R, \lambda) = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d(L(R, \lambda))}{dR}$$

Il s'agit de la **méthode des pentes**, qui donne une idée approximative de la présence d'aérosols de par l'extinction du signal. Cette méthode est utilisée dans le LIDAR ELIGHT 510M pour estimer la quantité d'aérosols, et la correction qu'il faut apporter aux mesures LIDAR. La méthode est appliquée à la longueur d'onde DIAL la moins absorbée (λ_{OFF}), et la correction apportée est en fait fonction de la visibilité (V_M), estimée à partir du coefficient d'extinction [Measures, 1992]:

$$\alpha_{Mie}(\lambda) = \frac{3,91}{V_M} \left(\frac{550nm}{\lambda} \right)^q \text{ km}^{-1}$$

$$\text{Eq. 5} \quad q = 0585 \cdot (V_M)^{1/3} \quad \text{pour } V_M < 6\text{km}$$

$$q = 1,3 \quad \text{pour une bonne visibilité}$$

mais cette méthode ne donne qu'un résultat qualitatif et peu précis, d'autant plus que l'atmosphère est très rarement homogène, même sur de courtes distances.

Il est donc préférable de conserver une solution analytique de l'équation générale, et pour cela, de trouver une relation entre α et β .

Rappelons-nous que ces coefficients sont reliés aux sections efficaces :

$$\text{Eq. 6} \quad \beta(R, \lambda) = \beta_{Ray}(R, \lambda) + \beta_{Aér}(R, \lambda)$$

$$\alpha(R, \lambda) = \alpha_{Ray}(R, \lambda) + \alpha_{Aér}(R, \lambda)$$

avec :

$$\text{Eq. 7} \quad \alpha_{Ray}(R, \lambda) = N_{moléc}(R) \cdot \sigma_{ext}^{Ray}(\lambda) \quad \text{et} \quad \beta_{Ray}(R, \lambda) = N_{moléc}(R) \cdot \frac{d\sigma_{diff}^{Ray}(\lambda, \theta = \pi)}{d\Omega}$$

$$\alpha_{Aér}(R, \lambda) = N_{part}(R) \int_0^\infty \sigma_{ext}^{Aér}(r, \lambda) \cdot \rho(r, R) \cdot dr$$

Eq. 8

et

$$\beta_{Aér}(R, \lambda) = N_{part}(R) \int_0^\infty \frac{d\sigma_{diff}^{Aér}(r, \lambda, \theta = \pi)}{d\Omega} \cdot \rho(r, R) \cdot dr$$

Où :

$N_{moléc}(R)$ et $N_{part}(R)$ désignent le nombre de molécules et de particules dans l'atmosphère à la distance R.

Le sections efficaces $\sigma_{\text{ext}}^{\text{Ray}}$ et $\frac{d\sigma_{\text{diff}}^{\text{Ray}}}{d\Omega}$ sont décrites par la théorie de diffusion Rayleigh, $\sigma_{\text{ext}}^{\text{Aér}}$ et $\frac{d\sigma_{\text{diff}}^{\text{Aér}}}{d\Omega}$

par des théories de diffusion par des particules : Mie, fractales, ... (cf. chapitre 4).

Et $\rho(r,R)$ désigne la distribution de taille (r) normalisée des aérosols (distribution de probabilité), dans l'atmosphère à la distance R .

Entre α^{Ray} et β^{Ray} , la relation est déjà connue :

$$\text{Eq. 9} \quad \frac{\alpha^{\text{Ray}}}{\beta^{\text{Ray}}} = \frac{8 \cdot \pi}{3} = \frac{1}{C_{\text{Ray}}}$$

Entre $\alpha^{\text{Aér}}$ et $\beta^{\text{Aér}}$, la relation est beaucoup moins triviale et dépend énormément de la distribution de taille des particules. Selon l'étude présentée au chapitre précédent, il est envisageable d'utiliser plusieurs longueurs d'onde pour estimer cette distribution de taille, en collectant les signaux reçus sur des canaux de détection différents, avec la **technique LIDAR multi-spectrale** [Frejafon, 1999].

Mais le LIDAR du LASIM utilise une autre technique, déjà utilisée par l'équipe de J.P.WOLF pour le même type de mesures sur Lyon en 1996 [Frejafon, 1998 ; Kasparian, 1998], et qui avait permis pour la première fois d'obtenir des mesures quantitatives 3D d'aérosols urbains. Il s'agit de la **technique LIDAR mono-fréquence** (une seule longueur d'onde envoyée: $\lambda=399\text{nm}$) combinée à l'analyse de filtres par microscopie, et basée sur un algorithme d'inversion de Klett [Klett, 1981 ; Klett, 1985] utilisant une relation entre α et β , établie *a priori* :

$$\text{Eq. 10} \quad \beta_{\text{Aér}}(R, \lambda) = C_{\text{Klett}} \cdot \alpha_{\text{Aér}}(R, \lambda)^{K_{\text{klett}}}$$

où C_{Klett} est une constante et K_{klett} est compris généralement entre 0,67 et 1.

On définit alors $C_{\text{Aér}}$ par analogie à C_{Ray} (Eq. 9):

$$\text{Eq. 11} \quad \frac{1}{C_{\text{Aér}}(R, \lambda)} = \frac{\alpha_{\text{Aér}}(R, \lambda)}{\beta_{\text{Aér}}(R, \lambda)} = \left(C_{\text{Klett}} \cdot (\beta_{\text{Aér}}(R, \lambda))^{(K_{\text{klett}}-1)} \right)^{-\frac{1}{K_{\text{klett}}}}$$

ainsi qu'une nouvelle fonction $T(R, \lambda)$ (pour des raisons de continuité et de dérivabilité):

$$\begin{aligned} \text{Eq. 12} \quad T(R, \lambda) &= L(R, \lambda) - L(R_0, \lambda) - 2 \cdot \int_R^{R_0} \beta_{\text{Ray}}(R', \lambda) \cdot \left(\frac{1}{C_{\text{Ray}}} - \frac{1}{C_{\text{Aér}}(R', \lambda)} \right) \cdot dR' \\ &= \ln\left(\frac{\beta(R, \lambda)}{\beta(R_0, \lambda)}\right) - 2 \cdot \int_R^{R_0} \alpha(r, \lambda) \cdot dr - 2 \cdot \int_R^{R_0} \beta_{\text{Ray}}(R', \lambda) \cdot \left(\frac{1}{C_{\text{Ray}}} - \frac{1}{C_{\text{Aér}}(R', \lambda)} \right) \cdot dR' \end{aligned}$$

avec R_0 , un point de référence dans l'atmosphère où $\beta(R_0, \lambda)$ est supposé connu. Le choix de ce point de référence est arbitraire: il est pris à la fin du signal pour stabiliser l'algorithme d'inversion. En effet, pour un tir suffisamment vertical, la fin du signal correspond à une haute altitude, zone où il n'y a pratiquement plus d'aérosols, et où donc le coefficient de rétrodiffusion est dominé par le terme de diffusion Rayleigh connu ($\Rightarrow \beta(R_0, \lambda) \approx \beta_{\text{Ray}}$).

De façon similaire à l'Eq. 3, on a:

Eq. 13
$$\frac{d(T(R, \lambda))}{dR} = \frac{1}{\beta(R, \lambda)} \cdot \frac{d\beta(R, \lambda)}{dR} - 2 \cdot \frac{\beta(R, \lambda)}{C_{A\acute{e}r}}$$

Equation du type Bernoulli qui admet pour solution ([Abramowitz, 1964]) :

Eq. 14
$$\beta(R, \lambda) = \frac{\exp(T(R))}{\frac{1}{\beta(R_0, \lambda)} - 2 \cdot \int_{R_0}^R \exp\left(\frac{T(R')}{C_{A\acute{e}r}(R', \lambda)}\right) \cdot dR'}$$

La valeur de β , de α (Eq. 10), et donc de la concentration en aérosols, est obtenue en inversant le signal LIDAR à partir de la fin (hautes altitudes). Les coefficients C_{klett} et K_{klett} peuvent être définis par zone, comme dans la méthode des pentes. Enfin, une modification est apporté à l'algorithme pour améliorer l'exactitude de la mesure : lorsque le calcul est fait aux distances proches ($R \rightarrow 0$), le programme impose à la valeur du rapport $\alpha_{A\acute{e}r}/\beta_{A\acute{e}r}$ mesurée de tendre vers la valeur que nous calculons au sol. En effet, ce rapport dépend du type et de la distribution de taille des particules présentes et non pas du nombre (Eq. 8), ce que nous pouvons estimer à partir d'analyses microscopiques (MEB, RX) de filtres impactés d'aérosols urbains (cf. chapitre 4). L'algorithme de Klett ainsi modifié s'en trouve beaucoup plus stable et plus précis.

Il faut bien sûr garder en mémoire qu'une hypothèse lourde de conséquence à été faite : nous supposons que la distribution de probabilité sur la taille ne change pas avec la distance (avec l'altitude); seul change le nombre total de particules. Les résultats quantitatifs que nous présentons peuvent donc être remis en cause loin du sol. En revanche, l'aspect qualitatif reste tout à fait valable, même en altitude.

1.2.2. Résultats du LIDAR aérosols

L'équipe du LASIM¹ s'est relayée pour effectuer des mesures toutes les heures, du 22 juin minuit au 24 juin 23h00 (heures locales), mais seules les données à partir du 23 juin minuit ont été exploitables, à cause des nuages et de problèmes avec le laser.

Des pompes munies de porte filtres étaient installées au 5^{ème} étage du LASIM, ainsi que 500m plus loin, sur le toit d'un bâtiment du campus universitaire, en direction des tirs LIDAR, qui étaient effectués avec un angle azimutal de 37,5°.

La distribution de taille estimée après analyse de ces filtres par MEB et comptage est présentée ci-dessous (Figure 5) :

¹ Bénédicte Hervé, Gaëlle Dufour, Didier Mondelain, Jin Yu, Jean-Pierre Wolf et Alexandre Thomasson

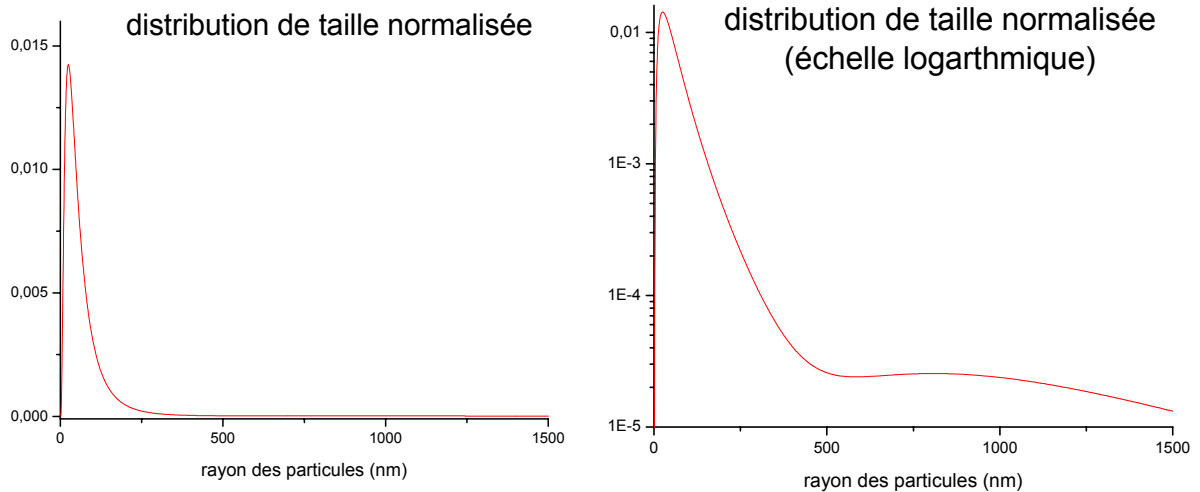


Figure 5 : distribution de taille normalisée des particules urbaines sur le campus universitaire de Lyon1, estimée à partir d'analyse de filtres impactés.

Les très petites particules (<25nm de rayon) ont été traitées selon la théorie de Rayleigh ; pour les particules dont le rayon est compris entre 25 et 500nm (de forme agrégée, fractale), nous avons utilisé la théorie de Sorensen (cf. chapitre 4); et pour les particules plus grosses (plus ronde et lisses), la théorie de Mie.

Nous avons alors estimé le rapport des coefficients au sol : $\alpha_{A\grave{e}r}/\beta_{A\grave{e}r} \approx 15$ stéradians

A partir de toutes les mesures horaires exploitables, et grâce à un programme d'extrapolation similaire aux programmes d'ELIGHT (programmation « LabVIEW »), nous présentons le profil temporel vertical de la concentration d'aérosols que nous avons mesuré (Figure 6):

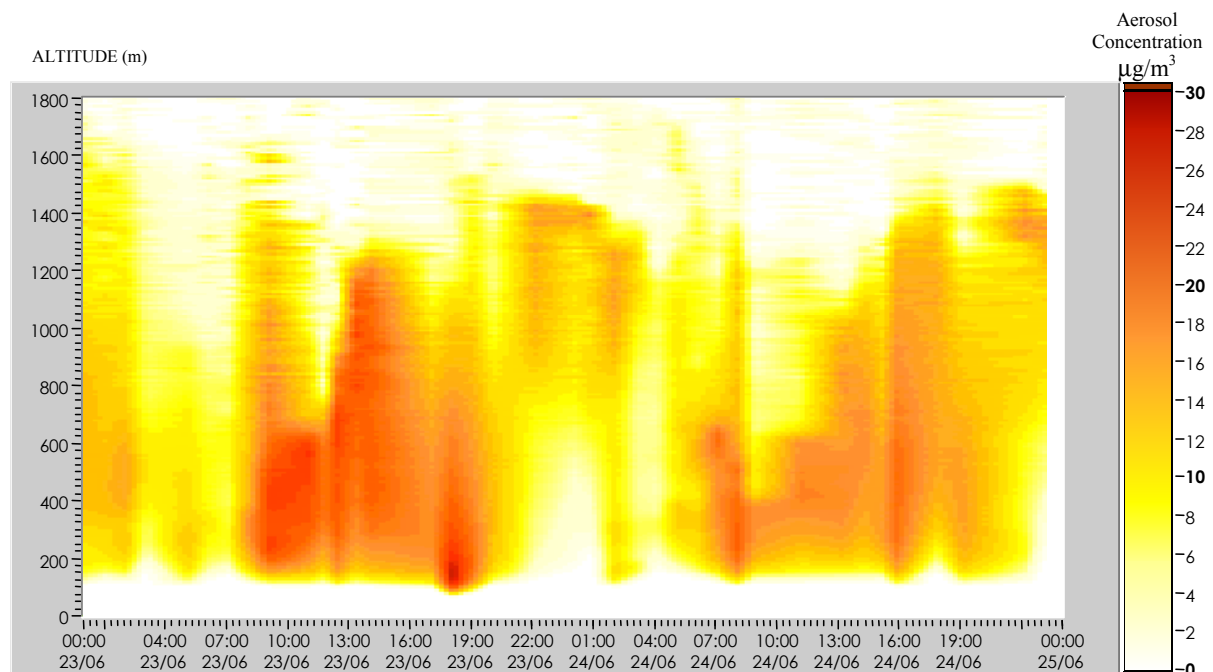


Figure 6 : évolution temporelle du profil vertical de la concentration des aérosols urbains au-dessus de Lyon, du 23 au 25 juin 1999.

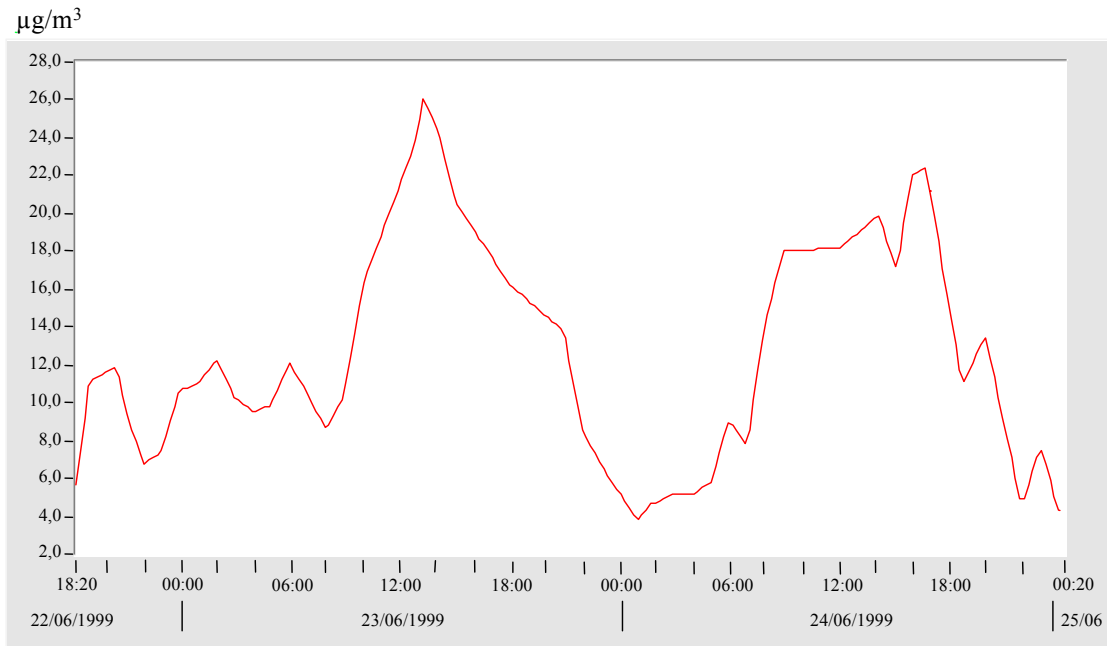


Figure 7: coupe horizontale du profil vertical à 400m d'altitude.

Les concentrations en aérosols augmentent rapidement au niveau du sol dès la mise en place du trafic automobile matinal (à partir de 07h00). Jusqu'aux environs de midi, elles augmentent également en altitude, au fur et à mesure que la hauteur de la couche limite monte. Enfin, durant la soirée, les concentrations proches du sol diminuent, alors qu'il semble rester une concentration résiduelle en altitude (couche résiduelle), retombant durant la nuit (cf. paragraphe suivant).

Nous tenons à mentionner ici qu'il s'agit de la deuxième série de mesures quantitatives d'aérosols urbains au dessus d'une grande agglomération effectuées par LIDAR (la première ayant eu lieu en 1996, également à Lyon [Frejafon, 1998 ; Kasparian, 1998]).

1.2.3. Détermination de la couche limite pour la modélisation

La hauteur de la couche limite atmosphérique (CLA) est un paramètre important pour la modélisation. Les mesures LIDAR aérosols ont permis d'effectuer une comparaison entre la hauteur évaluée avec ces mesures et celle calculée par le modèle UAM-V.

Deux méthodes ont été utilisées pour évaluer cette hauteur à partir des mesures :

- la première consiste à déterminer l'altitude à laquelle la concentration commence à chuter, ou méthode du point d'inflexion. Celle-ci donne des résultats en assez bon accord avec le modèle.
- la deuxième donne des résultats différents, et permet de mettre en exergue la hauteur de la couche limite atmosphérique résiduelle (CLAR), qui n'est pas calculée par le modèle. Cette méthode consiste à choisir un seuil bas de concentration (ici, $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) en dessous duquel la fin de la CLAR est considérée comme atteinte.

Les Figure 8 et Figure 9 représentent l'évolution de la concentration verticale des aérosols mesurée par LIDAR en fonction de certaines heures de la journée, les 23 et 24 juin 1999. Les flèches signalent la hauteur de la CLA déterminée avec la méthode du point d'inflexion, et la ligne en pointillée représente le seuil à $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Il est à signaler qu'aucune mesure avant 250m d'altitude n'est valide, puis-

que nous sommes alors dans la zone de compression géométrique. Enfin, l'air était sec, et nous avons négligé la présence de gouttelettes d'eau dans l'air, ce qui représente une limite de la méthode.

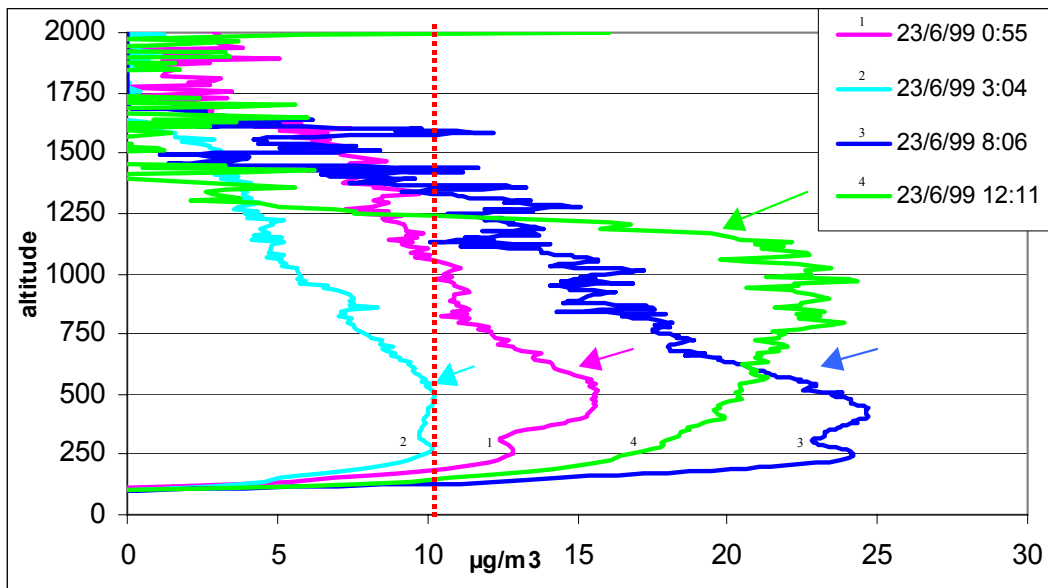


Figure 8 : Profils de concentration d'aérosols mesurés par LIDAR au LASIM le 23 juin 1999

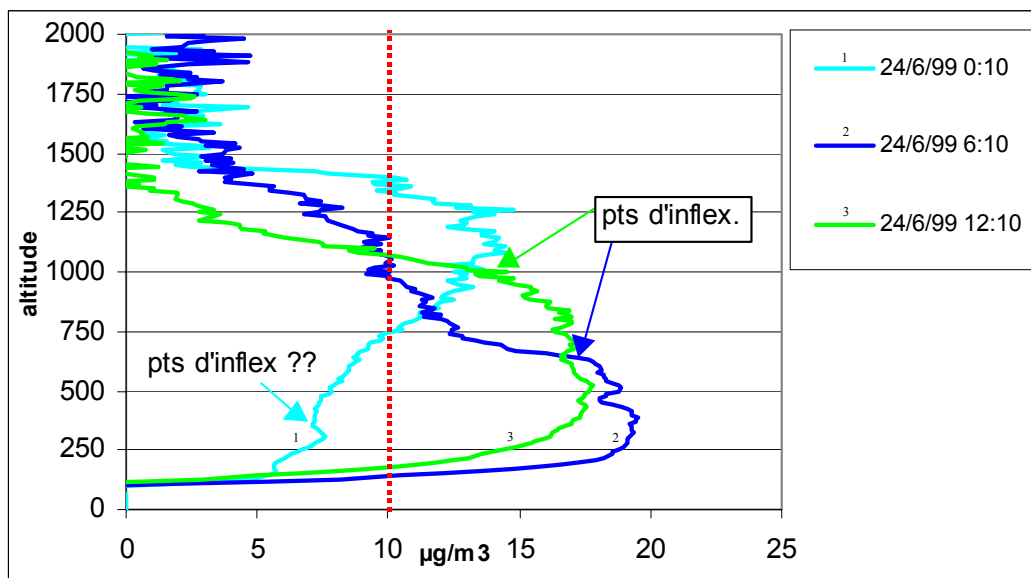


Figure 9 : Profils de concentration d'aérosols mesurés par LIDAR au LASIM le 24 juin 1999

La comparaison avec la hauteur de couche limite modélisée est représentée Figure 10.

La première méthode (point d'inflexion) s'accorde assez bien, et c'est celle qui a été retenue pour recalculer le modèle.

La deuxième méthode (valeur seuil) est un peu plus discordante. Lorsque la concentration en aérosols "coupait" plusieurs fois le seuil de $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (e.g. Figure 9, le 24/6 à 00h10), une valeur haute et une valeur intermédiaire ont été reportées. Ceci a permis de mettre en exergue la couche résiduelle, dont la hauteur doit se trouver entre ces deux valeurs.

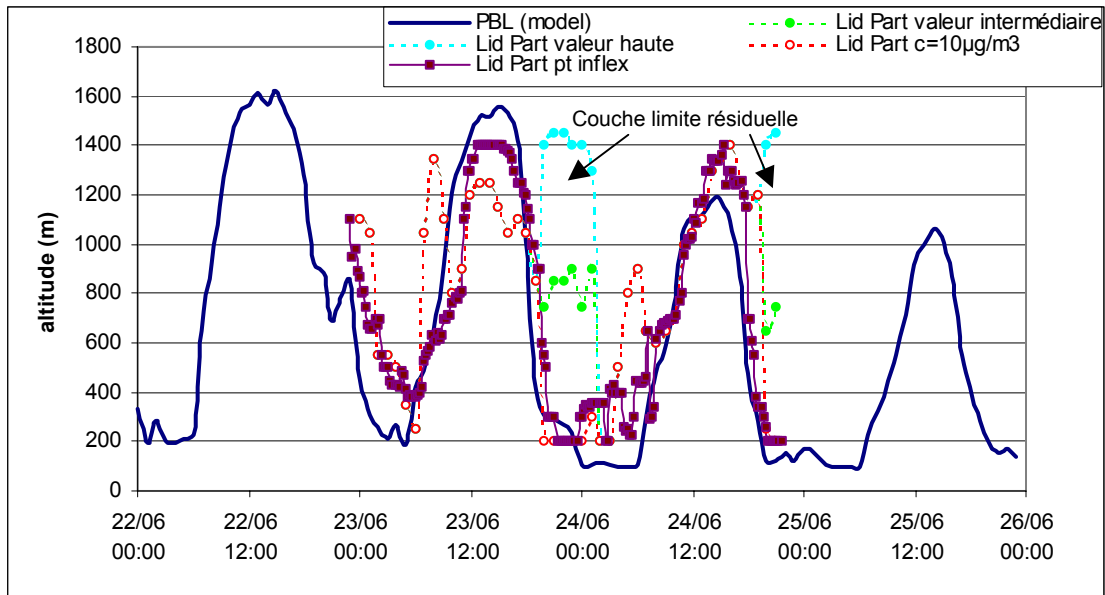


Figure 10 : comparaison de l'altitude de la couche limite modélisée avec celle déterminée à partir des mesures LIDAR aérosols

Sans vouloir rentrer trop en détail dans les appellations nombreuses et variées des couches limites, nous voudrions simplement signaler ici deux schémas conceptuels existant sur la transition nocturne-diurne de la CLA, proposés par Stull [Stull, 1988] et par Oke [Oke, 1978]:

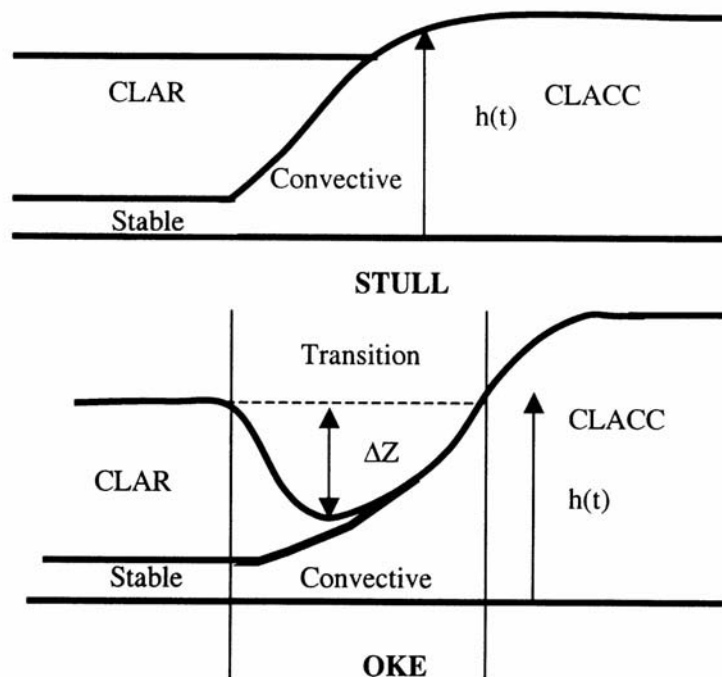


Figure 11 : schémas conceptuels d'évolution de la couche limite atmosphérique continentale convective (CLACC) et de la couche résiduelle (CLAR) durant la transition nocturne/diurne, proposés par Stull et par Oke

Le schéma de Stull ne présente pas d'évolution de la hauteur de la CLAR durant la phase de transition nuit/jour, alors que celui de Oke montre clairement un effondrement durant la nuit sur une certaine

altitude. Ces différences d'évolution sont bien entendus dues à des différences de comportement des variables thermodynamiques et autres paramètres météorologiques, qui ont une influence sur la physico-chimie de l'atmosphère. [Fochesatto, 1999]

Nous noterons juste qu'au vu des résultats (Figure 10), la CLAR durant la campagne ELO semble s'être comportée selon le schéma conceptuel de Oke plutôt que celui de Stull.

CONCLUSION :

Malgré une assez grande incertitude sur la détermination de la hauteur de couche limite avec les mesures LIDAR aérosols, la méthode du point d'inflexion donne des résultats comparables aux valeurs calculées par le modèle.

La deuxième méthode moins précise avec une valeur seuil un petit peu arbitraire, donne néanmoins une information importante sur la couche limite résiduelle (CLAR). Il semble que l'on puisse classer le comportement de la CLA pendant ces trois jours selon le schéma conceptuel proposé par Oke, ce qui donne encore une idée de vérification quant à l'évolution des autres paramètres météorologiques et thermodynamiques calculés par le modèle.

1.3. Mesures de l'ozone avec le LIDAR 510M

N'ayant pas participé directement à ces mesures, nous présentons ici les résultats fournis par COPARLY et utilisés par O.Duclaux (EXP'AIR) pour la modélisation.

1.3.1. Résultats LIDAR/DIAL ozone - Comparaisons LIDAR / capteurs

Le modèle a pris en compte les paramètres d'entrée (données météorologiques, polluants primaires mesurés par capteurs ponctuels,...) sur 5 jours, du 21 au 25 juin; mais la campagne de mesure LIDAR n'a duré que 3 jours, du 22 au 24 juin.

Nous rapportons brièvement la situation météorologique de toute la période, qui a été détaillée dans la thèse de Karine PAJOT [Pajot, 2000]; et nous nous intéressons plus particulièrement aux mesures LIDAR et à leur comparaison avec les capteurs et avec le modèle.

L'épisode d'ozone enregistré durant la campagne s'est mis en place petit à petit, avec une constante augmentation des concentrations de jour en jour, et un maximum atteint le 25 juin, avec des concentrations dépassant $200\mu\text{g.m}^{-3}$ à certains endroits¹. Une analyse plus détaillée sur le domaine de l'étude montre que les concentrations les plus élevées, lors du 23 et 24 sont mesurées au Sud, alors que le 25, elles se situent plutôt dans le Nord.

Les températures enregistrées au sol sont également croissantes durant cette période, avec des maxima entre 27°C et 30°C le 25 juin. Elles sont relativement homogènes sur tout le domaine.

La journée du 24 juin fut la plus ensoleillée.

Les 22, 23 et 24 juin, le vent venait essentiellement du Nord, avec quelques changements de direction au cours de la nuit; et le 25, le vent tourne en fin de matinée pour un vent de Sud. Les vitesses les plus faibles ($< 5\text{m.s}^{-1}$) ont été enregistrées les 23 et 24 juin.

La période de mesures ne présente pas les caractéristiques d'un épisode de pollution photochimique: la situation météorologique n'était pas anticyclonique, et présentait plutôt des irrégularités. Le "beau temps" s'est installé petit à petit au cours de la semaine. [Pajot, 2000]

Les résultats de mesure LIDAR peuvent être présentés sous plusieurs formes.

Les profils 2D en fonction de la distance et de l'altitude tels que représentés sur les Figure 12, Figure 13 et Figure 14, montrent bien la répartition spatiale de l'ozone et sa structure en couches le matin vers 7h00 : une zone s'étendant du sol à environ 500m d'altitude où l'on observe une déplétion de l'ozone, due à sa consommation par les réactions avec les autres polluants, et principalement en absence de rayonnement solaire intense, avec le NO (cf. chapitre 1) émis par le trafic automobile; au-dessus, une sorte de réservoir d'ozone accumulé des journées précédentes, et des transports verticaux ou horizontaux. La limite entre les deux zones étant liée à la hauteur de couche limite et à celle d'inversion de température.

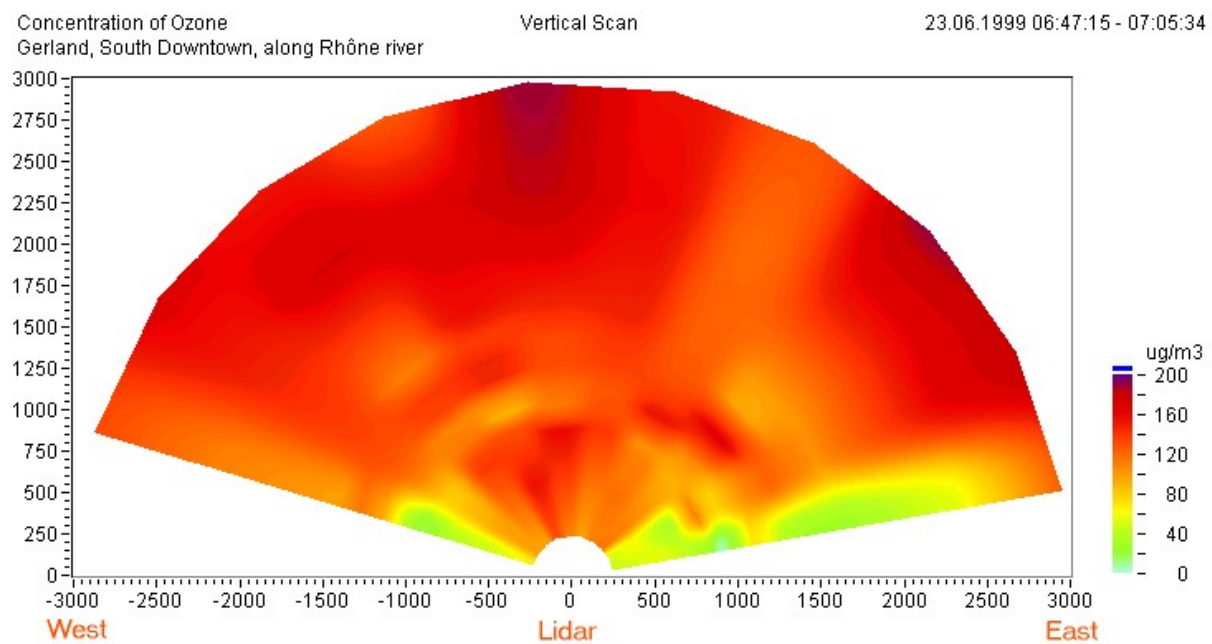


Figure 12: profil d'ozone 2D (Est-Ouest) réalisé par le LIDAR de COPARLY, le 23 juin 1999 vers 07h00 (heure locale TU+2h)

¹ Rappelons que le seuil d'alerte d'information à la population est de $180\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pendant 1h.

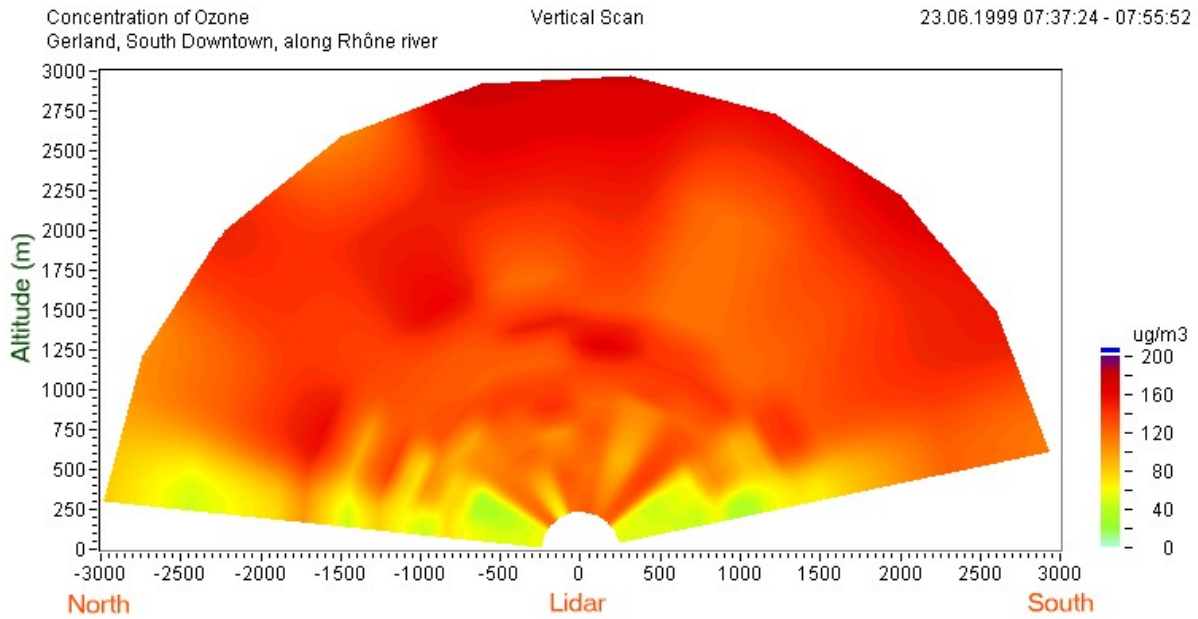


Figure 13: profil d'ozone 2D (Nord-Sud) réalisé par le LIDAR de COPARLY, le 23 juin 1999 vers 07h45 (heure locale TU+2h)

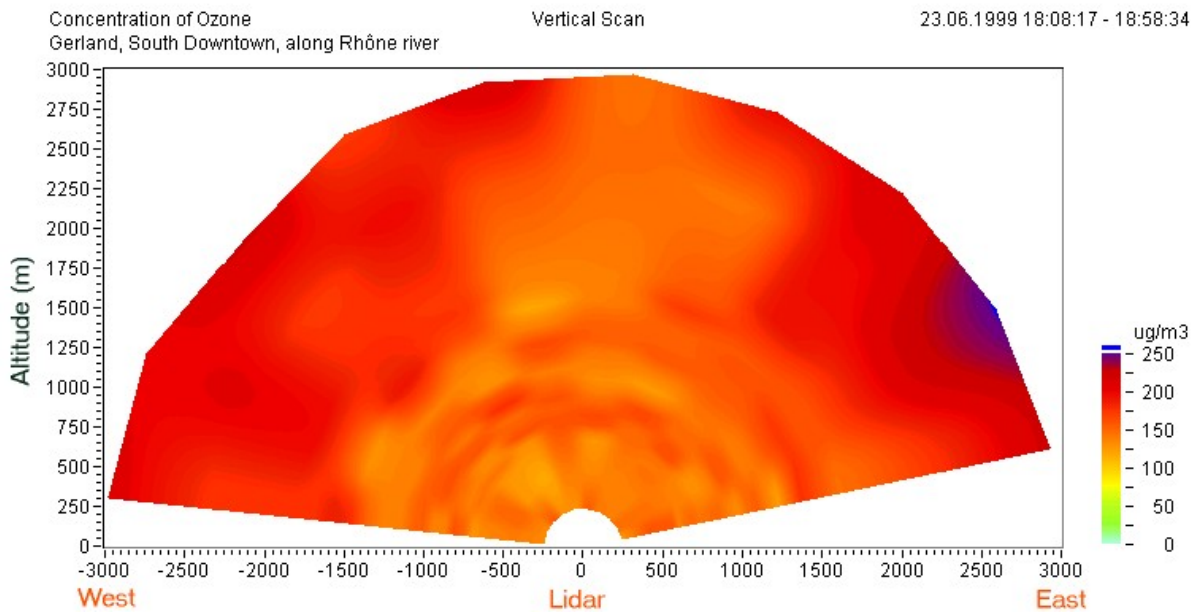


Figure 14: profil d'ozone 2D (Est-Ouest) réalisé par le LIDAR de COPARLY, le 23 juin 1999 vers 18h30 (heure locale TU+2h)

Généralement, peu avant midi, ces deux couches se mélangent, les concentrations s'homogénéisent spatialement (Figure 14) et augmentent au cours de la journée selon les conditions météorologiques. L'évolution temporelle des concentrations a pu être observée pour la première fois avec une animation 3D représentant toutes les mesures les unes après les autres. Le lecteur pourra demander à voir cette animation en s'adressant au LASIM ou à l'ADEME. Il est également possible d'obtenir cette vision temporelle avec l'évolution du profil vertical au-dessus du LIDAR (Figure 15).

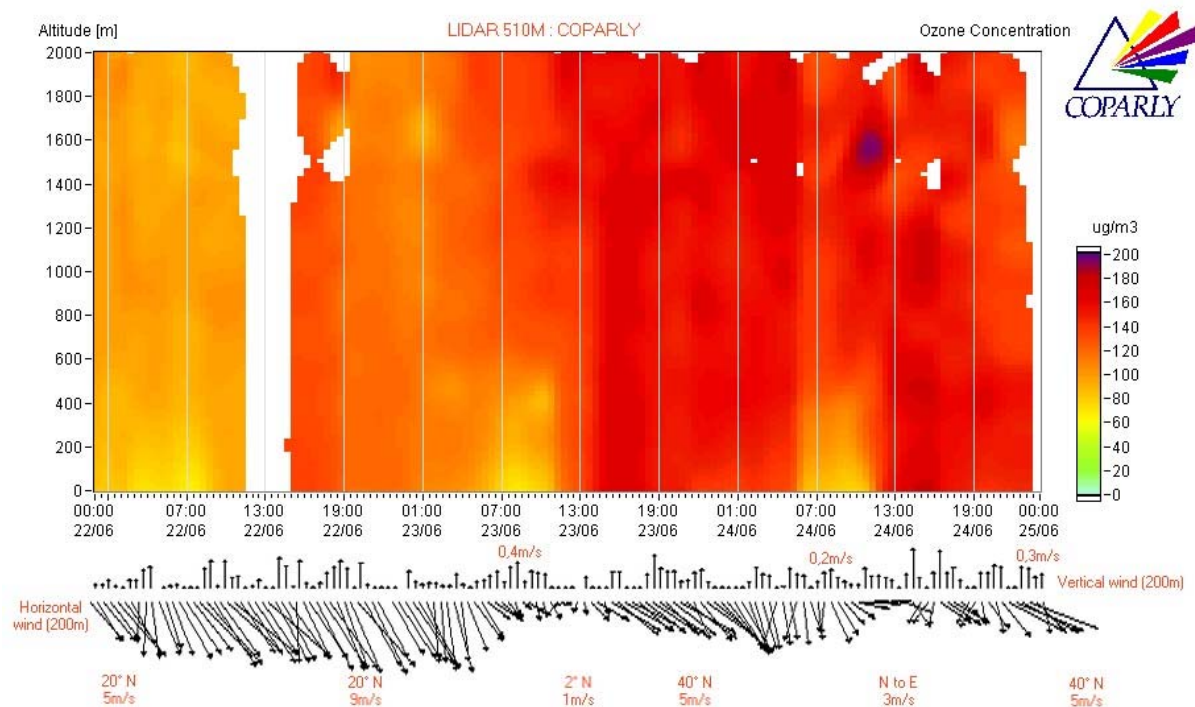


Figure 15: Profil vertical et temporel de la concentration d'ozone mesuré par le LIDAR de COPARLY, et profil des vents mesuré par le SODAR, du 22 au 24 juin 1999

On retrouve la couche de déplétion d'ozone aux basses altitudes du matin, ainsi que le réservoir aux altitudes plus élevées, avec des concentrations augmentant au fil des jours.

Le vent vient plutôt du Nord, et sa vitesse est faible pour les journées du 23 et 24 entre midi et 14h (heures locales, TU+2h).

A partir de ce profil, nous pouvons comparer les mesures LIDAR aux capteurs du réseau de mesures fixes, ce qui permet de valider les mesures LIDAR aux basses altitudes.

Les mêmes niveaux ont été pris pour le LIDAR que pour la modélisation, à savoir:

Niveau 1: de 0 à 50m d'altitude.

Niveau 2: de 50 à 175m d'altitude.

Niveau 3: de 175 à 300m d'altitude.

Niveau 4: de 300 à 550m d'altitude.

Niveau 5: de 550 à 1000m d'altitude.

Niveau 6: de 1000 à 1425m d'altitude.

Niveau 7: de 1425 à 1600m d'altitude.

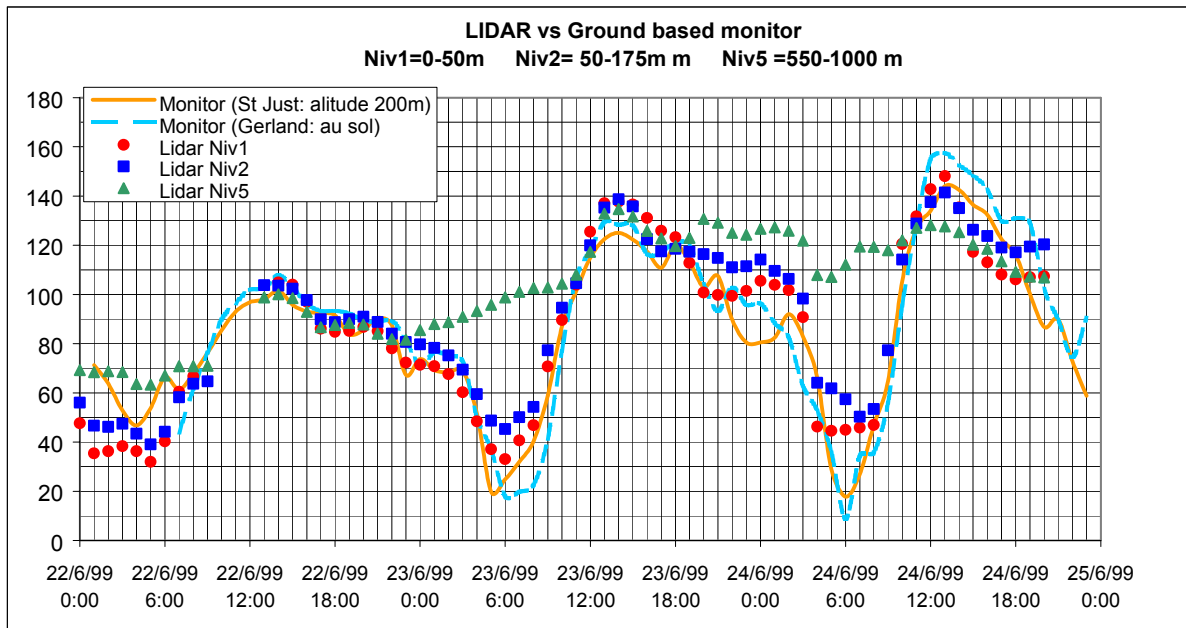


Figure 16: Comparaison des mesures LIDAR avec deux capteurs "ponctuels" à différentes altitudes du 22 juin 00h00 au 24 juin 20h00 (TU)

La comparaison entre les deux capteurs d'ozone (situés à 600m environ du LIDAR) et le LIDAR aux basses altitudes (niv1 et niv2) est très satisfaisante.

Quelques différences (entre 10 et 30 $\mu\text{g.m}^{-3}$) apparaissent durant la nuit ou le matin, et peuvent s'expliquer par la couche de déplétion d'ozone, dont la hauteur n'est pas homogène sur toute la distance: les mesures de capteurs sont ponctuelles, alors que la mesure LIDAR qui est reportée est intégrée sur environ 1km.

Quant aux altitudes plus élevées, la comparaison n'est pas possible, d'autant plus que la structure en couche engendre des profils différents pour la nuit (concentrations plus élevées dans le réservoir).

Les mesures LIDAR sont tout de même considérées comme valides à toutes les altitudes, et elles ont été comparées aux résultats de la modélisation.

1.3.2. Comparaison mesures LIDAR / résultats modélisation

Seule une comparaison avec les profils angulaires Est-Ouest a été effectuée (choix d'O.Duclaux). Les Figure 17, Figure 18 et Figure 19 présente cette comparaison pour les 7 niveaux définis plus haut, du 22 juin 00h00 au 24 juin 20h00 (heures TU).

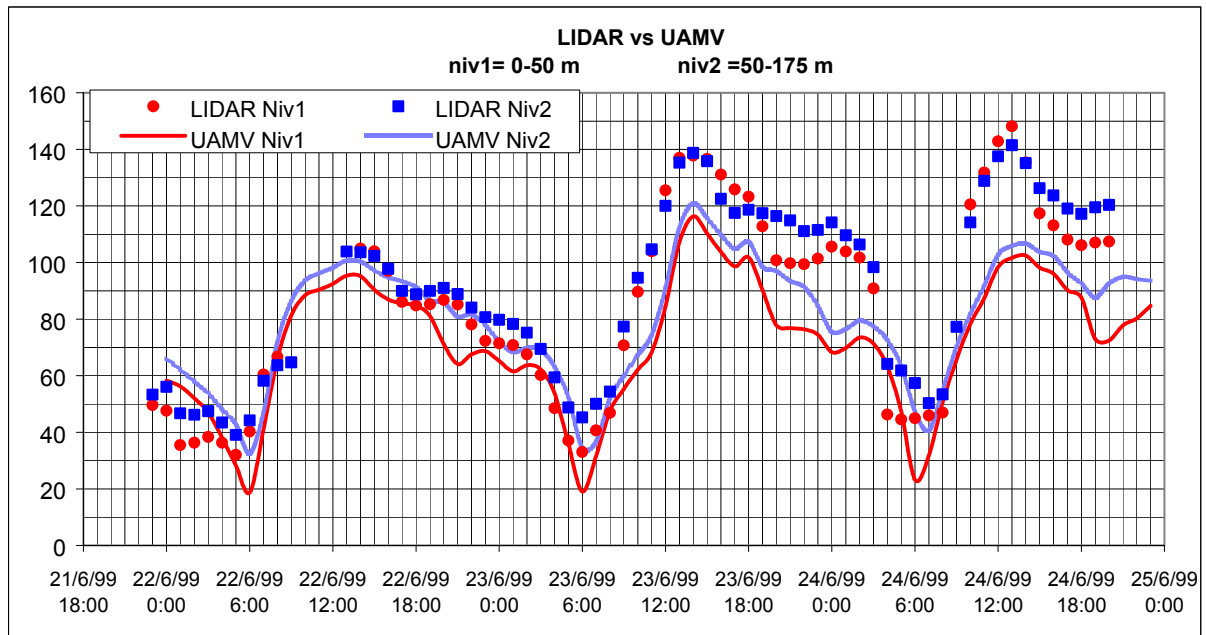


Figure 17: Comparaison des mesures LIDAR avec la modélisation pour les niveaux 1 et 2

Jusqu'au matin du 23 juin (~08h00 TU), pour les basses altitudes, la comparaison est très satisfaisante. Ensuite, il semble que le modèle sous-estime les concentrations d'ozone durant la journée et une partie de la nuit: on observe une différence variant de 10 à 50 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

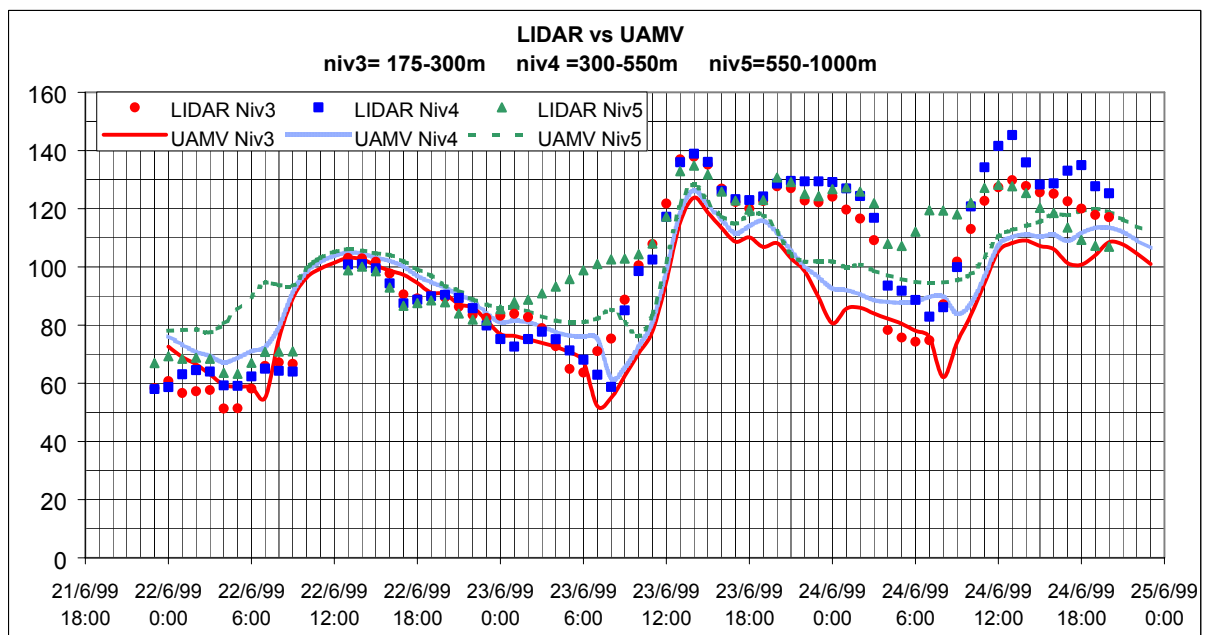


Figure 18: Comparaison des mesures LIDAR avec la modélisation pour les niveaux 3,4 et 5

La même remarque que précédemment peut être faite pour les niveaux d'altitude intermédiaires 3 et 4. A partir du niveau 5, la comparaison devient moins satisfaisante sur de plus longues périodes, et on note cette fois une surestimation du modèle par rapport aux mesures LIDAR le matin du 22 juin. Aux altitudes plus élevées, la comparaison n'est validée que pour environ 24h à partir du 22 juin 12h00 (TU) (Figure 19).

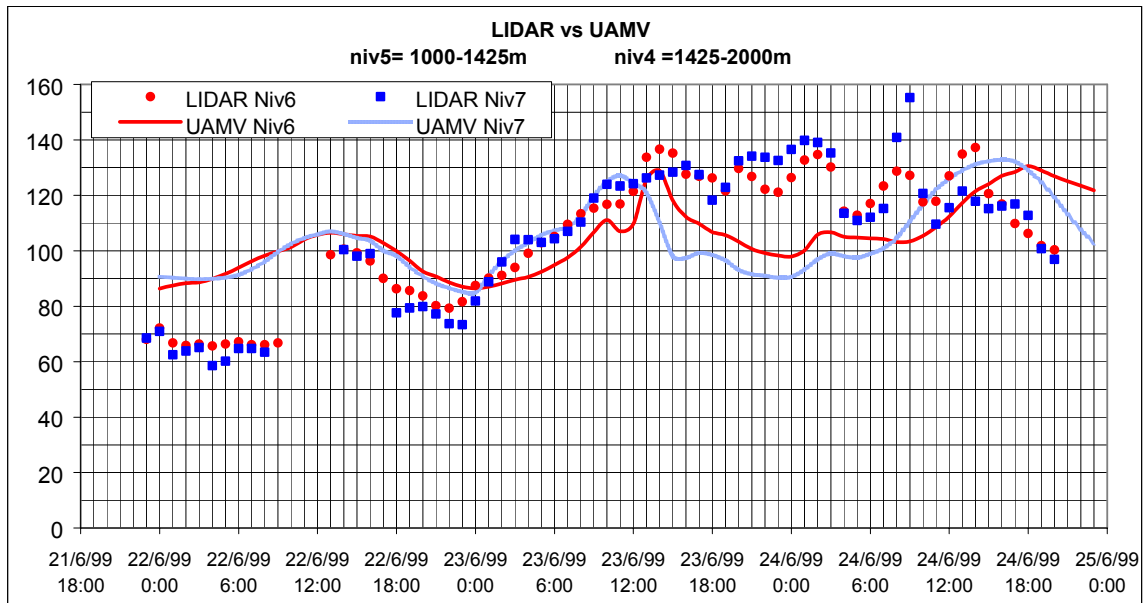


Figure 19: Comparaison des mesures LIDAR avec la modélisation pour les niveaux 6 et 7

A partir de cette comparaison, une révision des paramètres d'entrée de la modélisation a été effectuée, et plus particulièrement sur les conditions aux limites du maillage. Pour cet épisode en effet, l'information des concentrations aux limites du domaine s'est avérée déterminante sur les résultats de simulation de la concentration d'ozone. Du fait de la situation météorologique, les contraintes pour les limites du domaine ont été différentes pour chacune des journées [Pajot, 2000]. Les conditions aux limites latérales ont été fixées par une station de mesure du réseau de surveillance de la Bourgogne, située au Nord du domaine (le vent venait du Nord). Quant aux conditions limites au sommet du domaine, elles ont été ajustées sur les mesures LIDAR: une concentration d'ozone provenant des hautes altitudes a dû être introduite dans la modélisation.

En étudiant plus en détail les conditions météorologiques aux hautes altitudes, d'après O.Duclaux, il semblerait qu'un phénomène turbulent se soit produit le 24 juin dans la tropopause (entre la troposphère et la stratosphère; cf. chapitre 1), ayant pu engendrer une intrusion d'ozone stratosphérique dans la troposphère libre, au-dessus du domaine. Ce phénomène peut être observé plusieurs fois par an [Eisele, 1999 ; Stohl, 2000]. Après transport par convection et brassage vertical des masses d'air, une concentration d'ozone plus ou moins élevée provenant de la troposphère libre peut alors se retrouver dans les altitudes du domaine de l'étude. D'autant plus qu'on note ce jour là une quasi absence de couche d'inversion de température, autorisant les échanges entre la couche limite et la troposphère libre [Pajot, 2000].

Nous émettons également l'hypothèse que cette concentration d'ozone provient d'un effondrement de la couche limite résiduelle (réservoir d'ozone et d'autres polluants), généralement située entre 2000m et 3000m, comme cela fut observé à Paris, lors de la campagne que nous présentons en deuxième partie de ce chapitre.

Les résultats de simulation avec ces nouvelles conditions aux limites sont très satisfaisants sur toute la période étudiée, et ils seront bientôt soumis à publication. Nous finirons cette étude avec un extrait du rapport d'O.Duclaux présentant quelques courbes isoplèthes d'ozone à grande échelle (moyenne horaire) obtenues avec le modèle:

- extrait du rapport final d'Olivier DUCLAUX pour la campagne ELO -

Le 22 juin à 06h00 TU, la concentration en ozone au sol est faible durant la nuit avec moins de $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sur la moitié du domaine (Figure 20). La vallée du Rhône (de Lyon à Valence) se démarque clairement avec des concentrations inférieures à $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$. La représentation de droite montre la concentration en ozone pour 3 altitudes (sol, 1 000 m, et 2 000 m). A 1 000 m, la concentration est uniforme sur l'ensemble du domaine, et plus élevée ($100 \mu\text{g}/\text{m}^3$) qu'au sol. La concentration à 2000 m est également homogène et légèrement inférieure à celle modélisée à 1000 m.

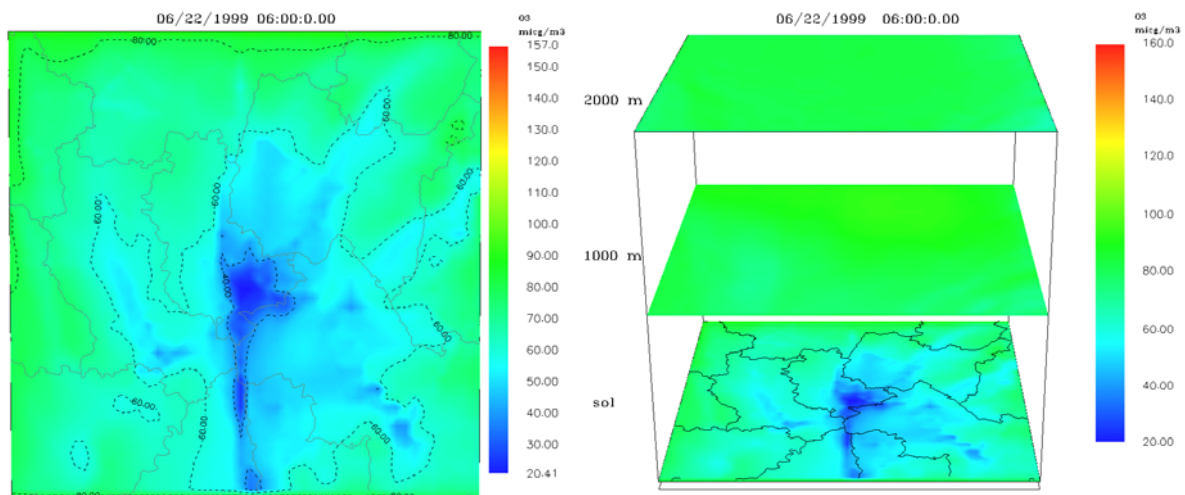


Figure 20: Concentration en ozone au sol et en altitude le 22 juin à 06h00 TU

La journée (Figure 21), un faible panache se forme au sud de l'agglomération Lyonnaise, mais les concentrations atteintes restent faibles (max. $115 \mu\text{g}/\text{m}^3$ à 100 km au sud de Lyon). Sur les coupes en altitude, on observe plus nettement le panache à 1000 m d'altitude, avec des valeurs toujours supérieures au sol. A 2000 m, il est plus diffus (au-dessus de la CLA).

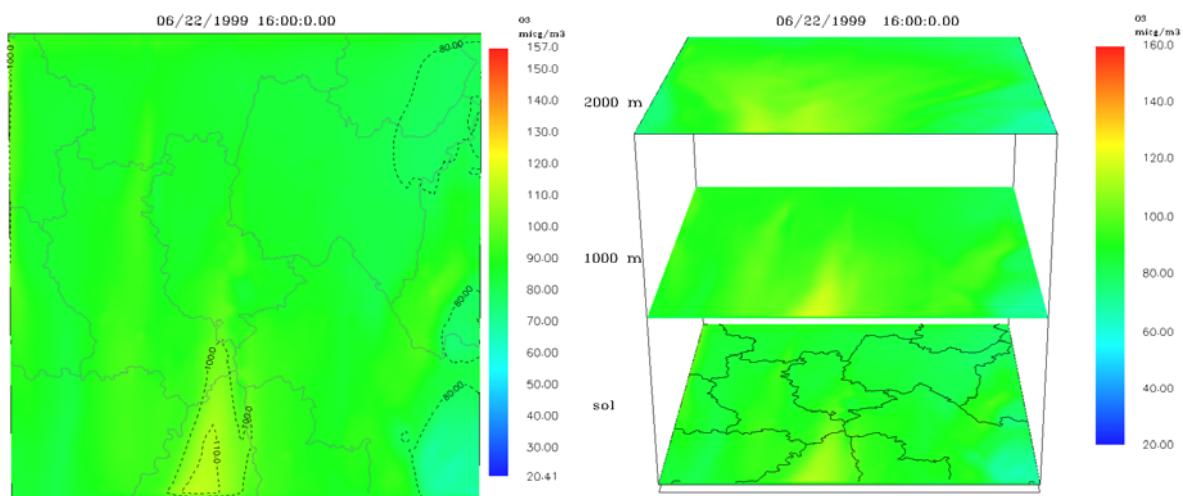


Figure 21: Concentration en ozone au sol et en altitude le 22 juin à 16h00 TU

Le 23 juin (Figure 22), la concentration d’ozone de fond nocturne augmente à plus de $70\mu\text{g}/\text{m}^3$ sur la majorité du domaine. Seuls Lyon et Roussillon présentent des concentrations inférieures à $50\mu\text{g}/\text{m}^3$. En accord avec les remarques précédentes, la concentration d’ozone en altitude est plus élevée qu’au sol. Au sommet du domaine, la concentration utilisée est de $140\mu\text{g}/\text{m}^3$. A 2000 m, une masse d’air descendante apporte des concentrations d’ozone importante sur la moitié nord du domaine.

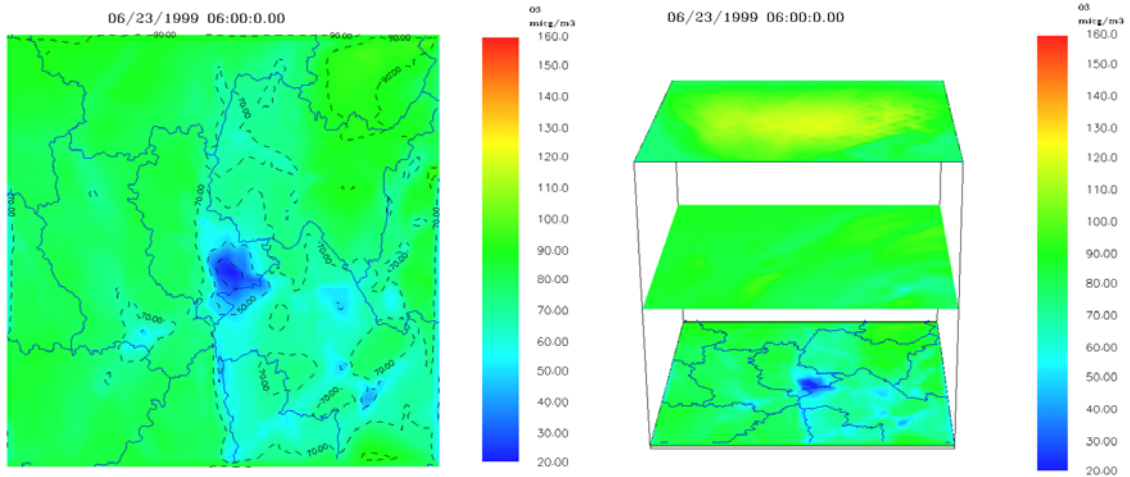


Figure 22: Concentration d’ozone à au sol et en altitude le 23 juin à 6h00 TU.

En journée (Figure 23), un panache se forme également au sud de l’agglomération lyonnaise. Compte tenu des vents plus faibles que le 22, il se déplace lentement vers le sud (max.= $145\mu\text{g}/\text{m}^3$ à 20 km au sud-ouest de Lyon). Dans la région de Annecy - Genève, une élévation des concentrations est observée.

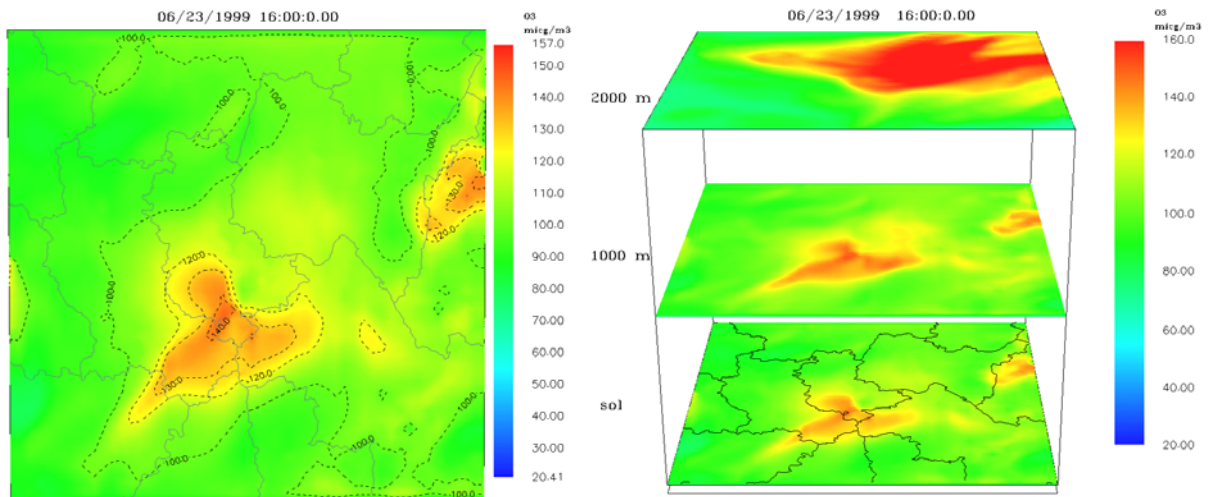


Figure 23: Concentration d’ozone au sol et en altitude le 23 juin à 16h00 TU.

Le 24 juin, la concentration d’ozone nocturne dépasse $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en plusieurs points du domaine à 06h00TU (Figure 24). En altitude, l’importante quantité d’ozone modélisée la veille se déplace dans un flux d’ouest (direction du vent en altitude), pour se retrouver au dessus des Alpes.

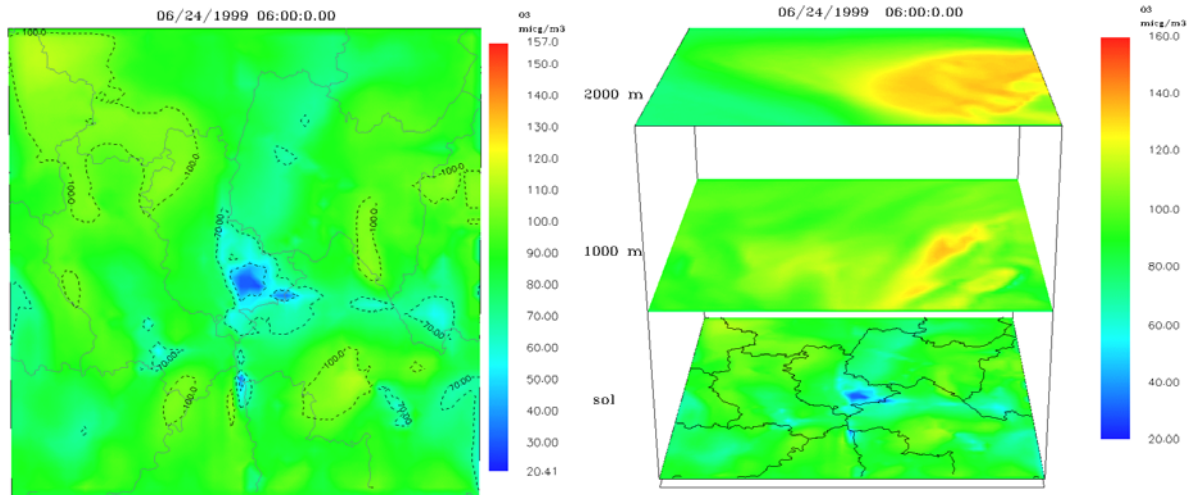


Figure 24: Concentration en Ozone au sol et en altitude le 24 juin à 06h00 TU

A partir de 16h00 TU (Figure 25), toujours dans un flux de vent du nord, un large panache d’ozone se forme au sud de Lyon (max. $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$) et de Grenoble. Le panache d’ozone de la ville de Lyon commence à sortir au sud du domaine de modélisation. A 22h00 TU, l’inversion du sens du vent dans le couloir rhodanien rabat une partie du panache dans le domaine.

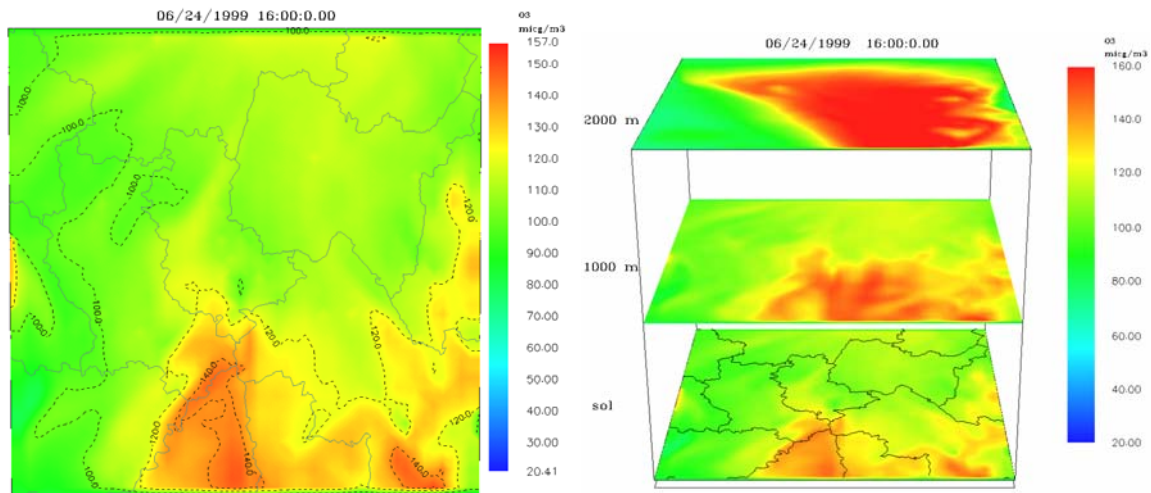


Figure 25: Concentration en Ozone au sol et en altitude le 24 juin à 16h00 TU

Le 25 juin (Figure 26), le vent du sud amène sur Lyon « les restes » du panache de la veille. Les plus fortes concentrations d’ozone sont observées au nord de Lyon (Dième, max. simulée = 160 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, max. observée = 220 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) et sur Lyon à 16h00 TU (Figure 27).

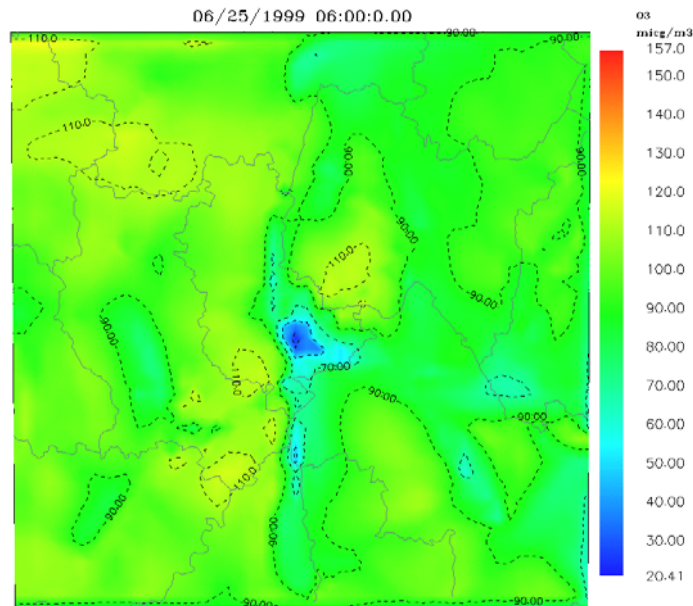


Figure 26: Concentration en Ozone au sol le 25 juin à 06h00 TU

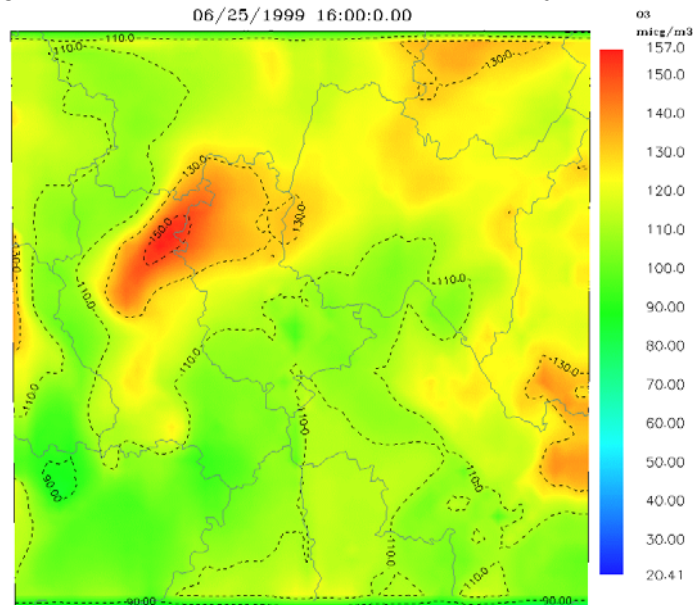


Figure 27: Concentration en Ozone au sol le 25 juin à 16h00 TU

Malheureusement, le domaine de modélisation ne s’étend pas assez au Sud, ceci entraîne la perte d’une importante partie du panache du 24 juin qui ne repasse pas sur la région lyonnaise le lendemain. Les conditions limites, de par la résolution spatiale de leurs cellules diluent trop fortement les panaches et elles ne représentent pas suffisamment l’effet local de retour. Pour vérifier cette hypothèse, une extension du domaine d’une cinquantaine de kilomètres au sud devra être réalisée.

1.4. Conclusions et perspectives pour la campagne ELO

La campagne de mesure de grande envergure ELO¹ a été rendue possible grâce à une collaboration entre de nombreuses équipes. Les principaux objectifs ont été atteints, à savoir l'étude d'un épisode photochimique d'ozone et la validation d'un modèle tridimensionnel simulant cet épisode. Cette étude couvrait un large domaine (200km_x200km_x2000m), et a donc nécessité les données des réseaux de capteurs de plusieurs régions, ainsi que des mesures en altitude d'ozone et d'aérosols par LIDAR.

La bonne dispersion des capteurs sur le domaine a permis de valider le modèle sur l'ensemble de la surface au sol, ainsi que de fixer les conditions aux limites latérales. Les mesures LIDAR ont quant à elles permis d'obtenir des informations en altitude, et de caler certains paramètres importants pour la modélisation, comme la hauteur de couche limite, l'évolution de la stratification verticale des concentrations d'ozone, ou encore les conditions aux limites aux bords supérieurs du domaine.

Cette campagne a vraiment montré l'intérêt des mesures LIDAR pour l'étude de la pollution atmosphérique, tout en soulignant leur aspect complémentaire plutôt que compétitif vis à vis des réseaux de capteurs au sol. Il s'agit de la première validation d'un modèle photochimique de pollution urbaine par LIDAR.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à une deuxième campagne de mesure LIDAR en air ambiant effectuée à Paris par l'INERIS, un mois après ELO. Elle poursuivait des objectifs d'évaluation du système LIDAR, et nous allons voir qu'elle a permis de valider les mesures LIDAR/DIAL jusqu'à 300m d'altitude, et d'étudier également la mise en place et l'évolution d'un épisode photochimique d'ozone.

¹ Etude sur Lyon de l'Ozone

2. Campagne d'ozone à Paris, juillet 1999

Cette campagne de mesure s'est déroulée du 12 au 20 juillet 1999 à Paris. Elle était organisée et coordonnée par l'Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS), sur la demande du Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement (MATE) avec pour objectif d'évaluer les mesures d'un LIDAR/DIAL en air ambiant et d'étudier une stratégie d'intégration d'un LIDAR dans un réseau de surveillance de la qualité de l'air [Thomasson, 2000]. Le LIDAR de COPARLY n'étant pas disponible à ce moment là, une collaboration a eu lieu avec la société ELIGHT et l'Université de Cottbus (Allemagne) possédant aussi un LIDAR/DIAL 510M mobile. Cette campagne s'est déroulée en même temps qu'une période d'observation intensive (POI) d'une autre étude - Etude et Simulation de la Qualité de l'air en Ile de France (ESQUIF) – dont nous avons pu obtenir certains résultats qui ont permis de mieux comprendre la mise en place de l'épisode d'ozone enregistré le 18 juillet 1999.

2.1. Stratégie de la campagne

Le site choisi fut celui du champ de Mars face à la Tour Eiffel (T.E.), car il offrait un espace aéré sans obstacles sur 1,4 km au centre de Paris, avec seulement deux artères de circulation, donc a priori de faibles gradients de concentration horizontaux. Le choix de ce site était d'autant plus pertinent que la Tour Eiffel est instrumentée de capteurs de mesure de polluants de l'air sur 3 niveaux ainsi que de paramètres météorologiques (température sur 5 niveaux, vitesse et direction du vent au 3^{ème} étage – cf. Figure 28), l'ensemble de ces instruments étant géré par l'association de surveillance de la qualité de l'air de la Ville de Paris: AIRPARIF. En choisissant des points de visée du LIDAR correspondant aux niveaux de mesure de l'ozone sur la Tour Eiffel, des comparaisons entre les mesures du LIDAR et les capteurs d'AIRPARIF ont pu être effectuées sur trois niveaux: au sol, à 50m et à 300m.

Le LIDAR utilisé appartenait à l'Université de Cottbus (Allemagne) ; il s'agissait d'un LIDAR ELIGHT 510M mobile, ayant les mêmes caractéristiques que celui de COPARLY décrit au chapitre 2. Il était situé devant l'école militaire et balayait l'atmosphère selon 6 angles différents en direction de la Tour Eiffel, dont trois passant à hauteur des capteurs d'ozone d'AIRPARIF. La Tour Eiffel se trouvait à environ 800m de portée du LIDAR, et le Trocadéro à 1400m (Figure 28 et Figure 29).

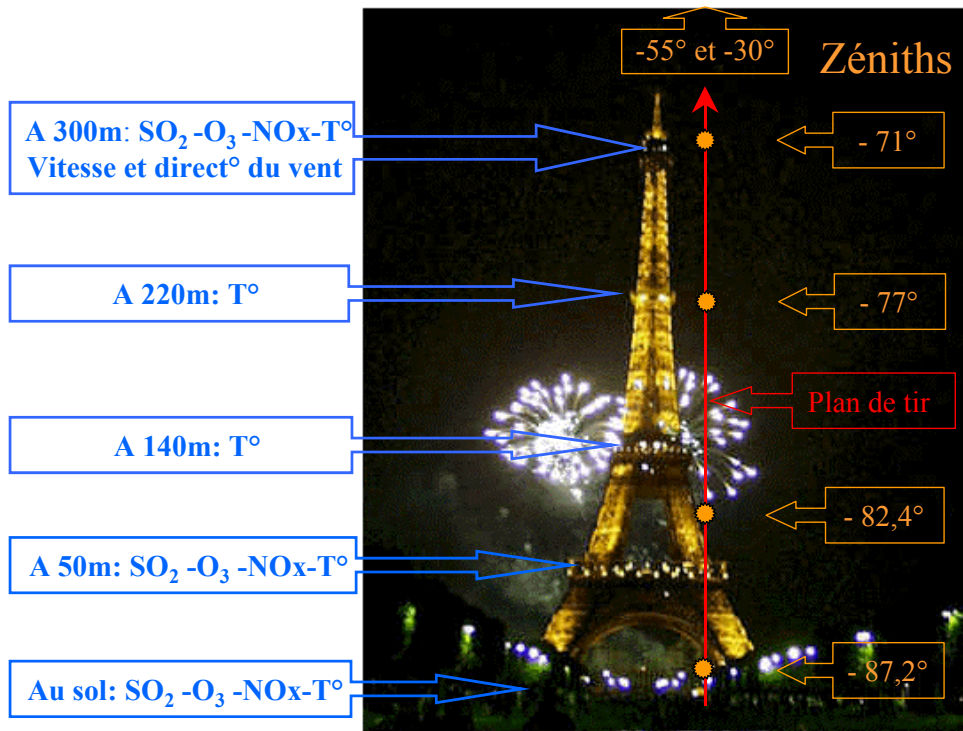


Figure 28 : positions des différents capteurs AIRPARIF sur la Tour Eiffel (à gauche) et angles de visée du LIDAR (à droite), lors de la campagne de Paris – juillet 1999.

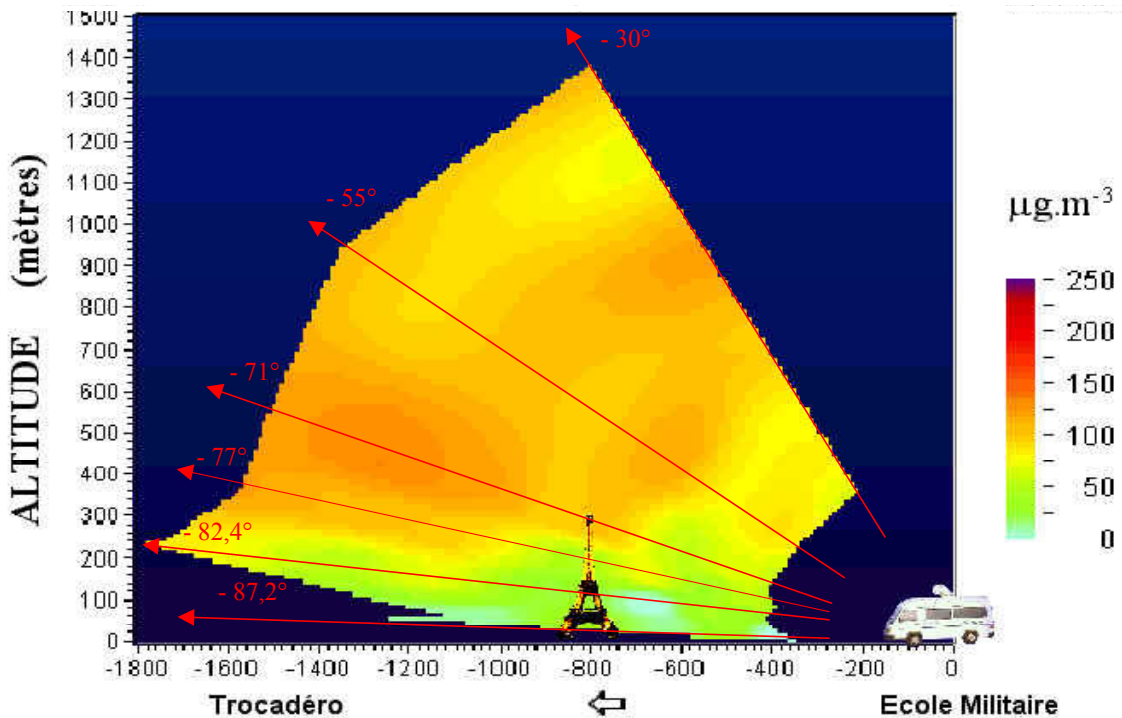


Figure 29: Exemple de carte isoplèthe d'ozone 2D, et visualisation des angles de tirs LIDAR choisis pour pouvoir comparer les mesures avec les capteurs de la Tour Eiffel.

Au cours de la campagne, grâce aux prévisions météorologiques, nous avons effectué des mesures pendant la formation d'un épisode d'ozone.

L'équipe, composée de T.Ménard (INERIS), Y.Godet (INERIS), D.Weidauer (ELIGHT), R.Fabian (COTTBUS), W.Schmidt (COTTBUS) et votre narrateur, s'est relayée pour mesurer continûment pendant 33h, du samedi 17/07/99 22h00 au lundi 19/07/99 07h00 (heures TU).

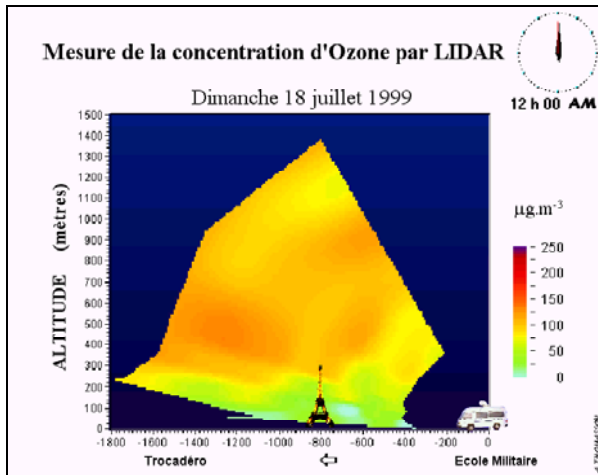
2.2. Résultats - Comparaisons LIDAR / capteurs

Le balayage des angles de tirs s'effectuait en 7 tirs¹ d'environ 1'30" de sorte qu'il fallait environ ¼ d'heure de mesure² pour obtenir une carte d'iso-concentration 2D telle que présentée Figure 29. L'ensemble des 33h de résultats obtenus a été regroupé sous la forme d'une animation 3D (format clip vidéo "AVI"), mettant en évidence l'évolution spatiale et temporelle (¼ d'heure par ¼ d'heure) de la couche urbaine d'ozone au-dessus du champ de Mars, pendant un épisode de smog d'été. Le lecteur pourra demander à visionner cette animation en s'adressant à l'INERIS, à l'ADEME ou au LASIM; nous ne présentons ici que quelques-unes de ces cartes pour certaines heures (heures locales)³ :

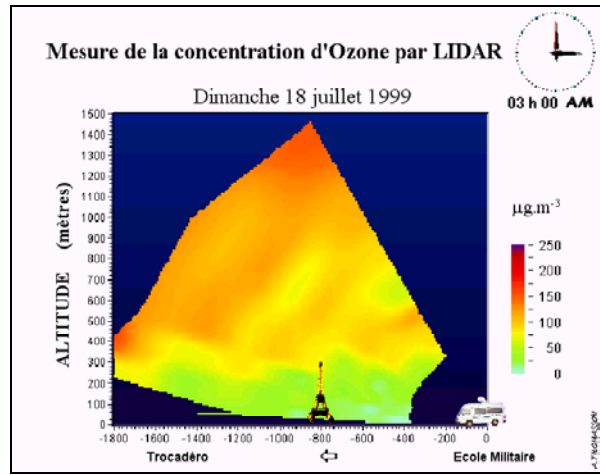
¹ Il y avait redondance de l'angle -87,2° au milieu de la série pour ne pas trop éloigner dans le temps les mesures au sol et celles en altitude.

² En comptant le temps nécessaire au moteur du périscope pour les changements d'angle.

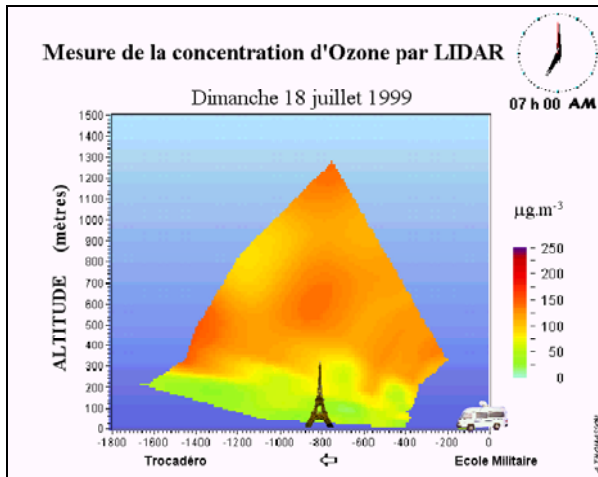
³ Nous utilisons parfois les heures TU (Temps Universel GMT) ou les heures locales (TU+2h), car les données météorologiques et les mesures des capteurs sont généralement enregistrées en heures TU, mais les signaux LIDAR bruts utilisés par les programmes d'interpolation d'ELIGHT l'ont été en heures locales. De plus, avec 2h de décalage en été, les heures locales sont souvent plus significatives vis à vis de la limite jour/nuit, ou pour les heures de trafic automobile.



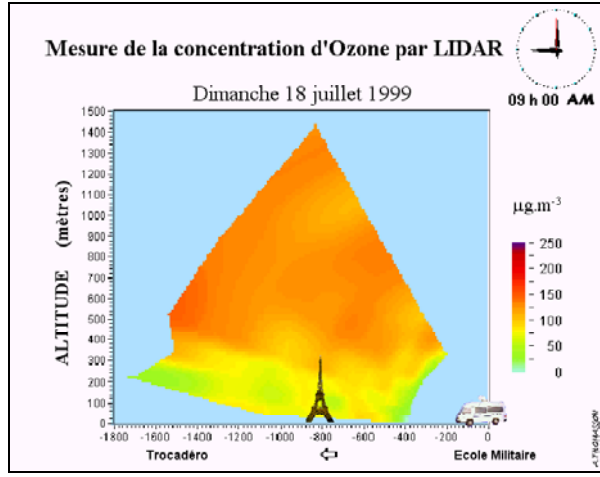
(a) dimanche 18 juillet – 00h00



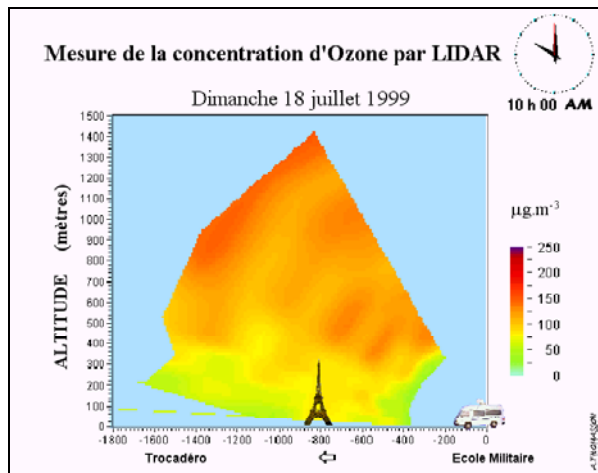
(b) dimanche 18 juillet – 03h00



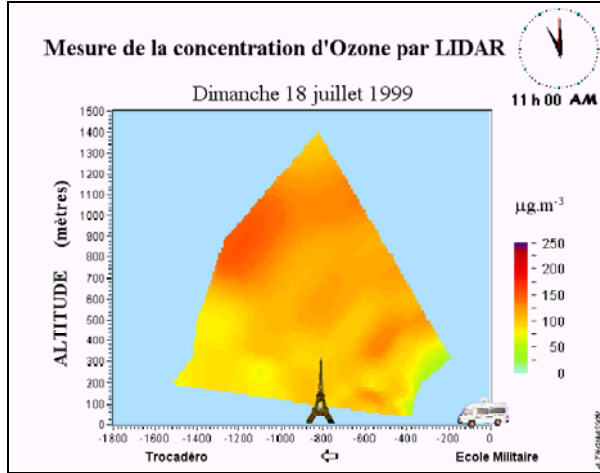
(c) dimanche 18 juillet – 07h00



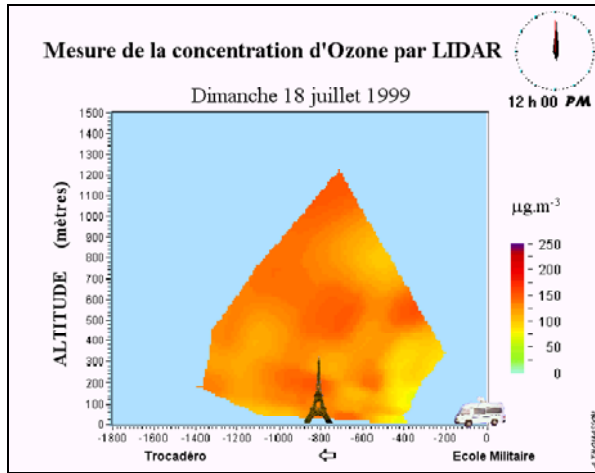
(d) dimanche 18 juillet – 09h00



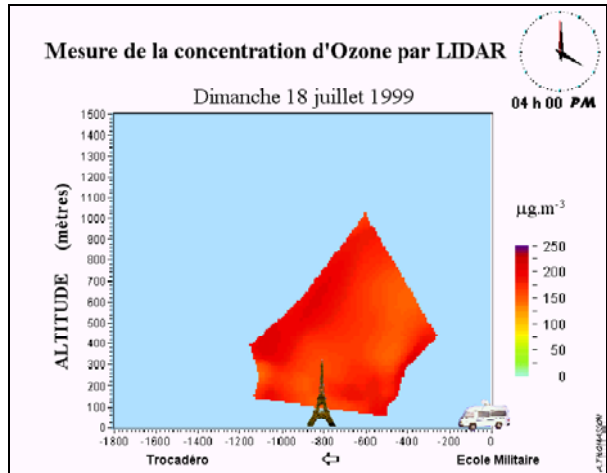
(e) dimanche 18 juillet – 10h00



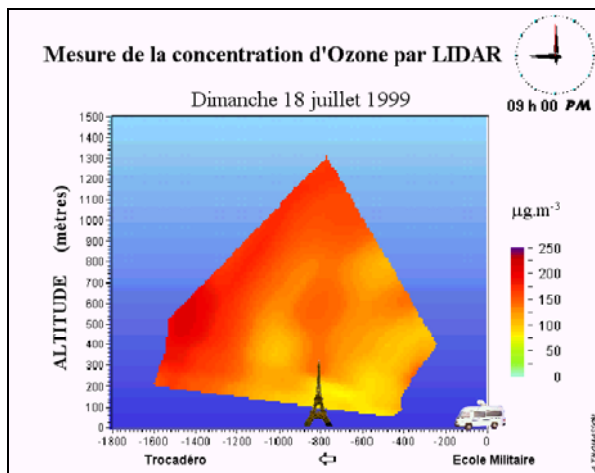
(f) dimanche 18 juillet – 11h00



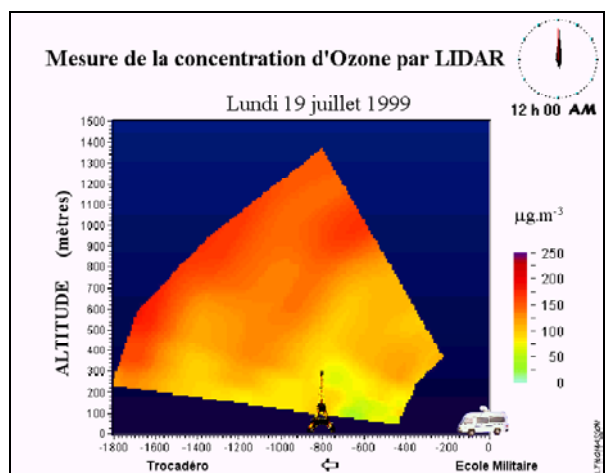
(g) dimanche 18 juillet – 12h00



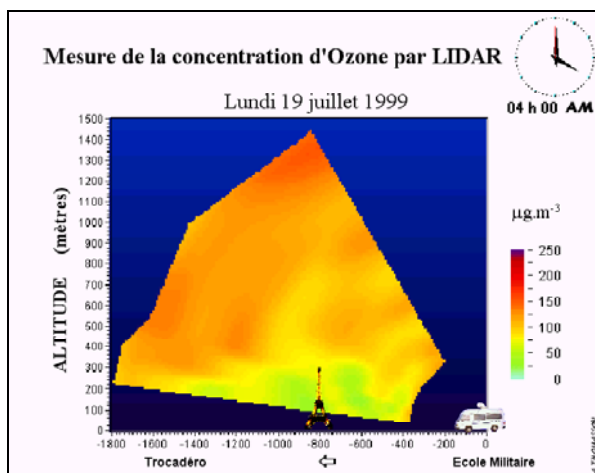
(h) dimanche 18 juillet – 16h00



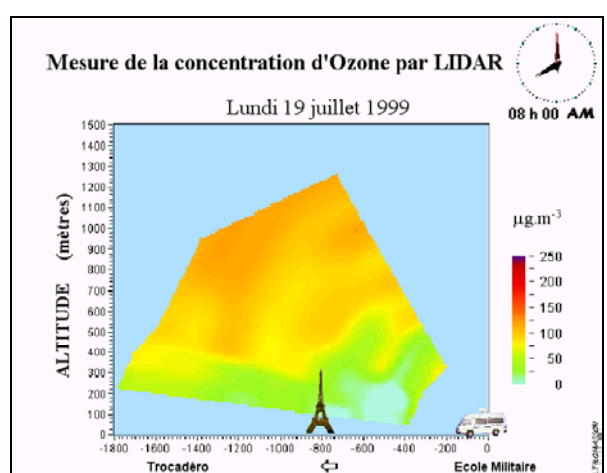
(i) dimanche 18 juillet – 21h00



(j) lundi 19 juillet – 00h00



(k) lundi 19 juillet – 04h00



(l) lundi 19 juillet – 08h00

Figures 30 (a) à (l): cartes isoplèthes 2D obtenues à partir de 33h de mesures continues entre dimanche 18 juillet – 00h00 et lundi 19 juillet – 09h00 (heures locales: TU+2h).

Nous reviendrons sur l'analyse de cet épisode un peu plus loin, mais nous pouvons déjà remarquer qu'il y a une déplétion de l'ozone durant la nuit, comme pour la précédente campagne à Lyon, dans une couche allant du niveau du sol à environ 300-500m d'altitude. Ceci est dû à la réaction destructrice de l'ozone avec le NO en absence d'ensoleillement (cf. chapitre 1). Au-dessus, l'atmosphère se comporte comme un réservoir, conservant une concentration de fond plus ou moins importante, à partir de laquelle un épisode de pollution peut se mettre en place.

Ces cartographies 2D permettent de vraiment bien visualiser l'évolution temporelle et spatiale de l'ozone, comme par exemple dimanche 18/07 entre 09h00 et 12h00 (Figures 30-(d) à (g)): photolyse du NO₂ avec l'ensoleillement augmentant, phénomènes de convection, mélange des couches, ... on remarque en particulier l'inhomogénéité de la répartition spatiale de l'ozone, avec des variations de concentration sur des longueurs caractéristiques inférieures à 50m (limité par la sensibilité du LIDAR). De plus, grâce aux tirs pratiquement horizontaux, il a été possible (comme à Lyon) d'obtenir le profil vertical d'ozone, avec des mesures de concentrations proche du sol: la Figure 31 présente ce profil au niveau de la Tour Eiffel (T.E.=800m) du dimanche 18/07/99 00h00 au lundi 19/07/99 09h00 (heures locales).

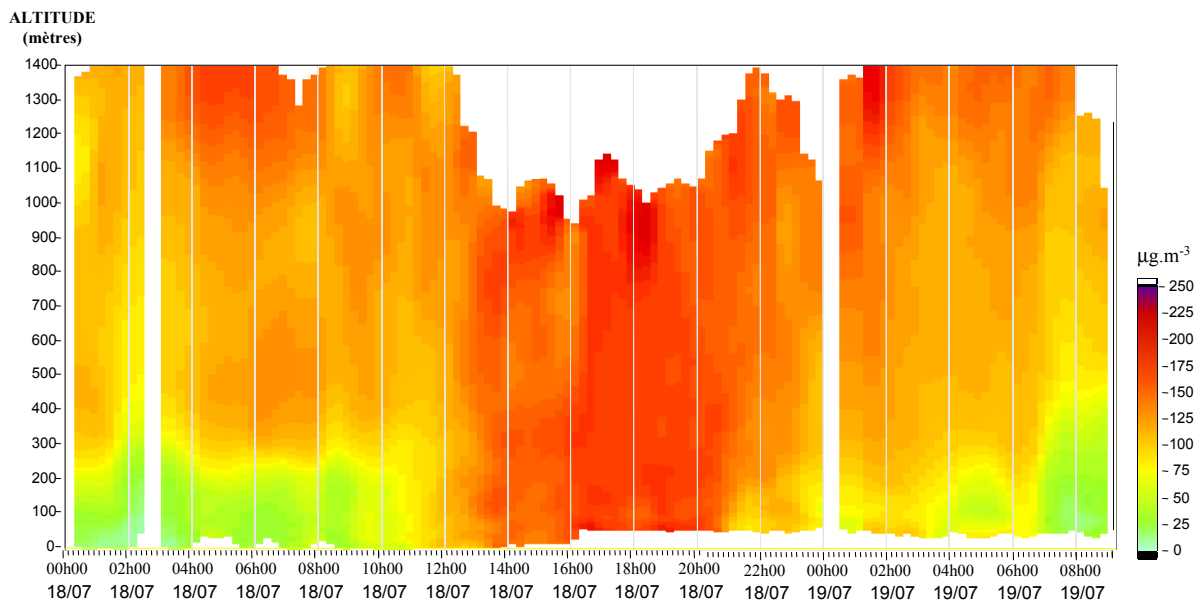


Figure 31: profil vertical temporel d'ozone à la localisation de la Tour Eiffel (800m du LIDAR) du 18/07/99 - 00h00 au 19/07/99 - 09h00 (heures locales)

Pour ce graphe, les signaux LIDAR ont été analysés ¼h par ¼h avec une résolution de 200m (T.E.±100m) le long des faisceaux. Pour calculer et extrapoler les concentrations sur un maximum d'altitudes et avec une précision satisfaisante ($10 \mu\text{g.m}^{-3}$)¹, on applique également une interpolation (gaussienne) horizontale sur 30min et vertical sur 20m.

Les zones "blanches" où nous n'avons pas de mesures peuvent s'expliquer par:

¹ Nous rappelons que la limite de détection du LIDAR ELIGHT 510M pour la mesure de l'ozone a été estimée entre 4 et 6 $\mu\text{g.m}^{-3}.\text{km}$ pour 15' d'acquisition (cf. chapitre 3).

- des problèmes avec l'alimentation électrique Haute-Tension du laser entre 02h30 et 04h15 le 18/07 et entre 23h30 le 18/07 et 00h30 le 19/07.
- une absorption trop forte pour calculer les concentrations à cette distance, au-dessus de 1000m d'altitude, entre 13h00 et 20h00 le 18/07.
- un très mauvais rapport signal/bruit pour les signaux collectés près du sol (angle $-87,2^\circ$), à partir de 16h00 le 18/07, dû à la circulation importante devant l'école militaire (arrêts fréquents des bus touristiques devant le LIDAR pour photographier la Tour Eiffel de jour comme de nuit !).

Avant d'analyser l'évolution de ce profil avec les paramètres météorologiques, nous présentons l'évaluation et la validation de ces mesures LIDAR/DIAL en les comparant aux mesures des capteurs d'ozone de la T.E., fournies par le réseau AIRPARIF.

Nous avons étudié plusieurs résultats de comparaison:

- La comparaison des moyennes horaires, au sol, à 50m et à 300m, avec une résolution le long du faisceau LIDAR de 1km (Figure 32) et de 200m (Figure 33).
- La comparaison des mesures $\frac{1}{4}$ horaire pour les mêmes distances d'intégration (Figure 34 à Figure 36).

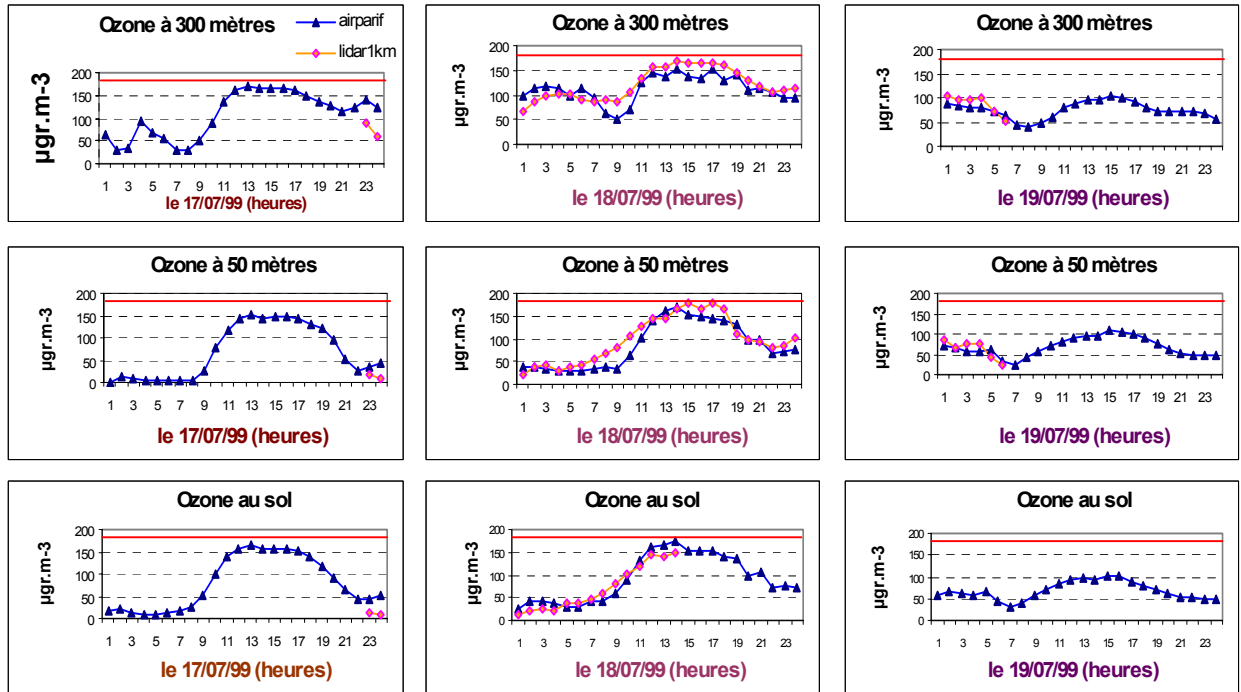


Figure 32: Comparaison des moyennes horaires au sol, à 50m et à 300m, entre les mesures des capteurs (sur 72h) et celles du LIDAR intégrées sur 1km (sur 33h).

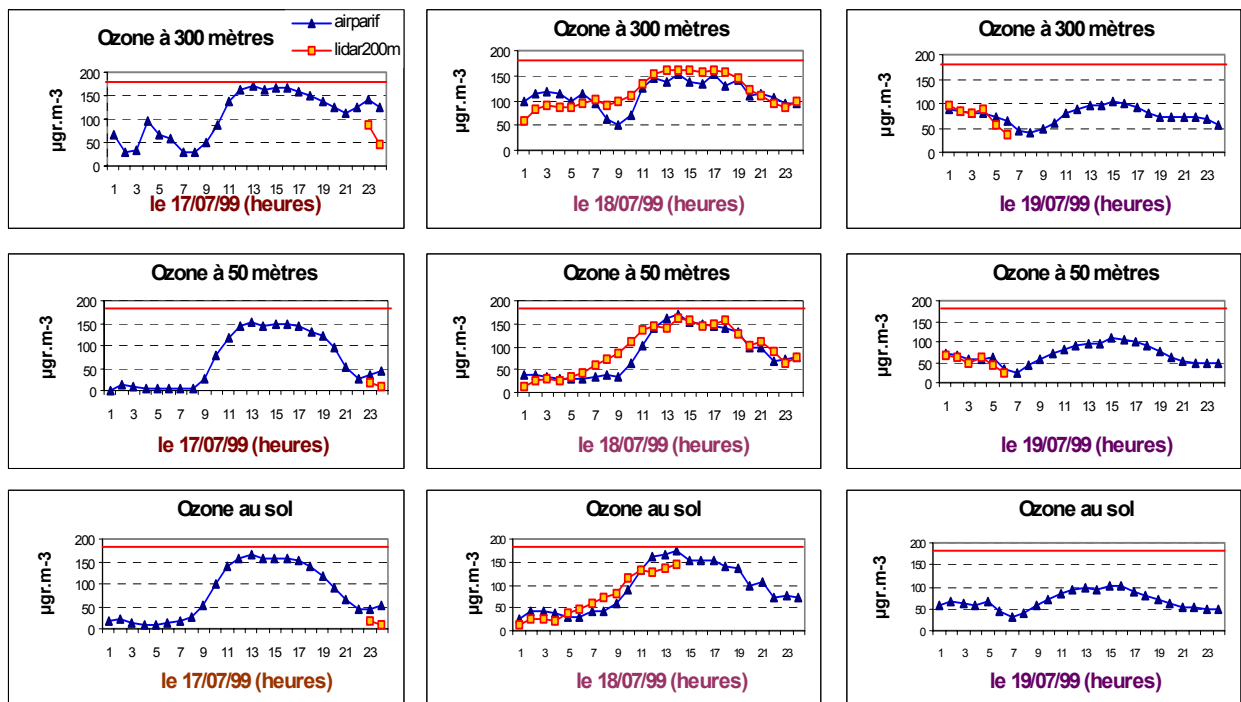


Figure 33: Comparaison des moyennes horaires au sol, à 50 m et à 300 m, entre les mesures des capteurs (sur 72h) et celles du LIDAR intégrées sur 200 m (sur 33h).

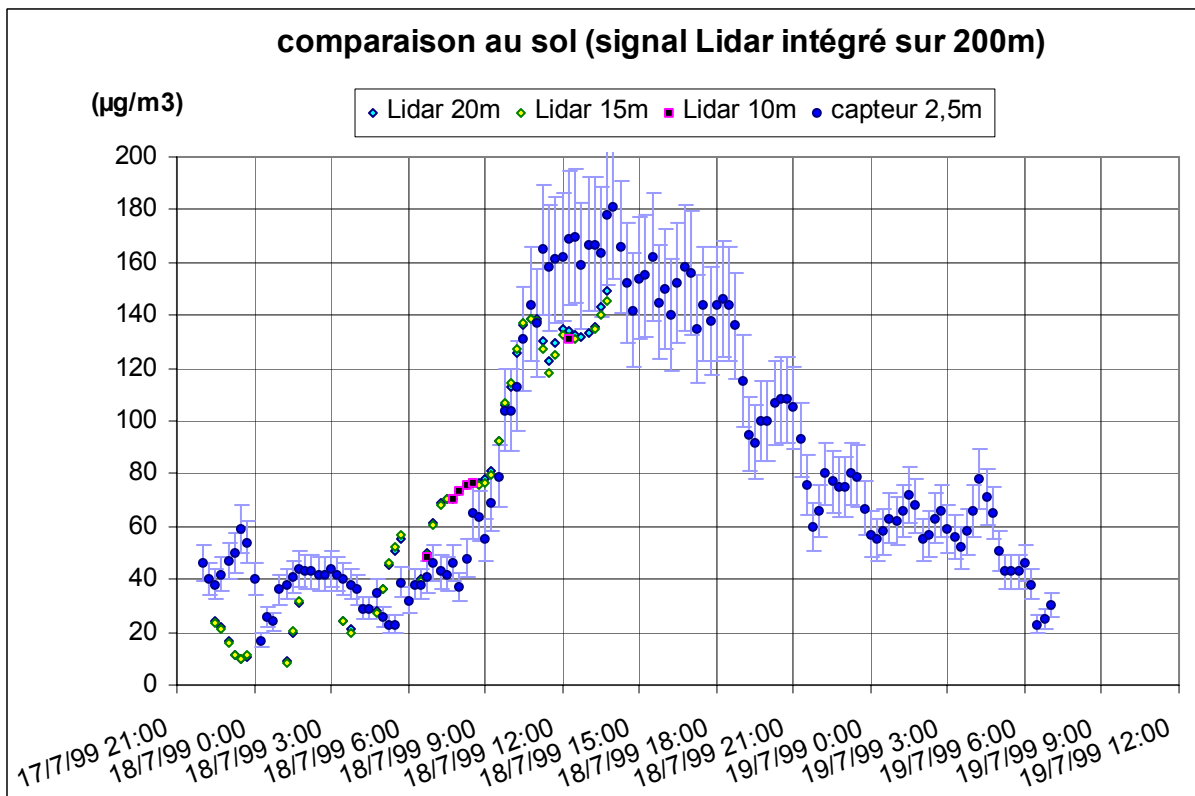
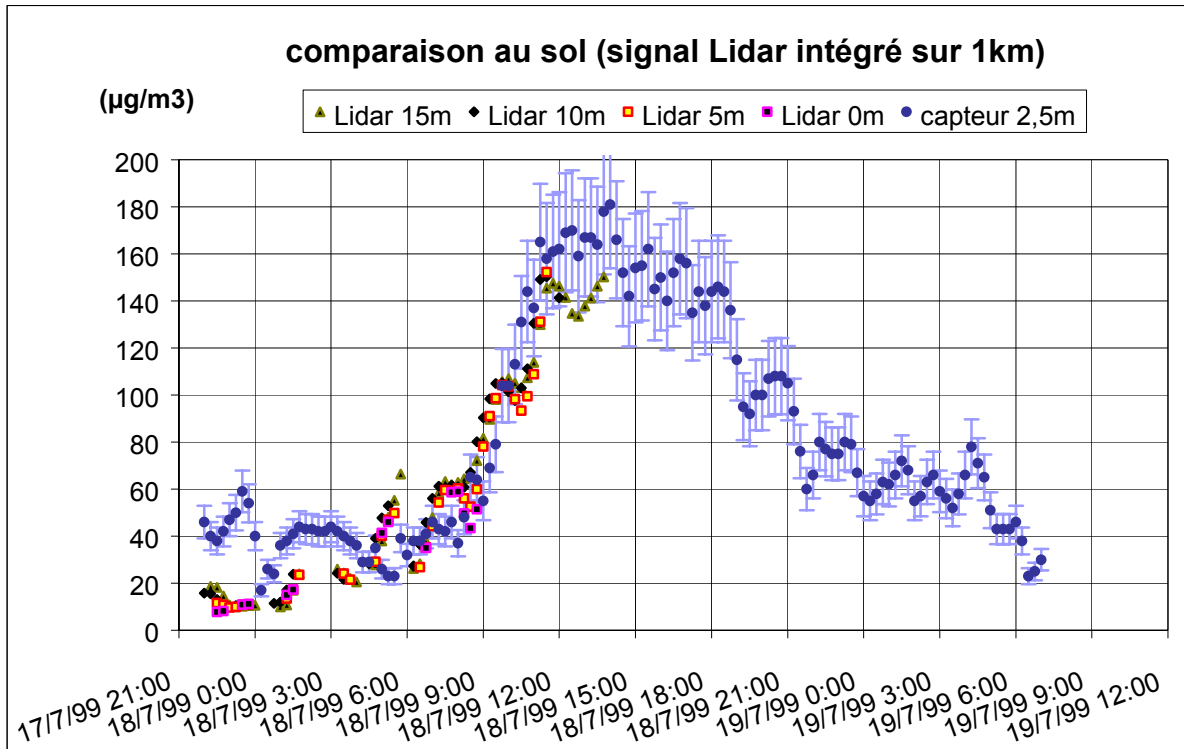


Figure 34: Comparaison des données ¼ horaires (heures TU) au niveau du sol entre les capteurs et le LIDAR (résolution: 1km et 200m)

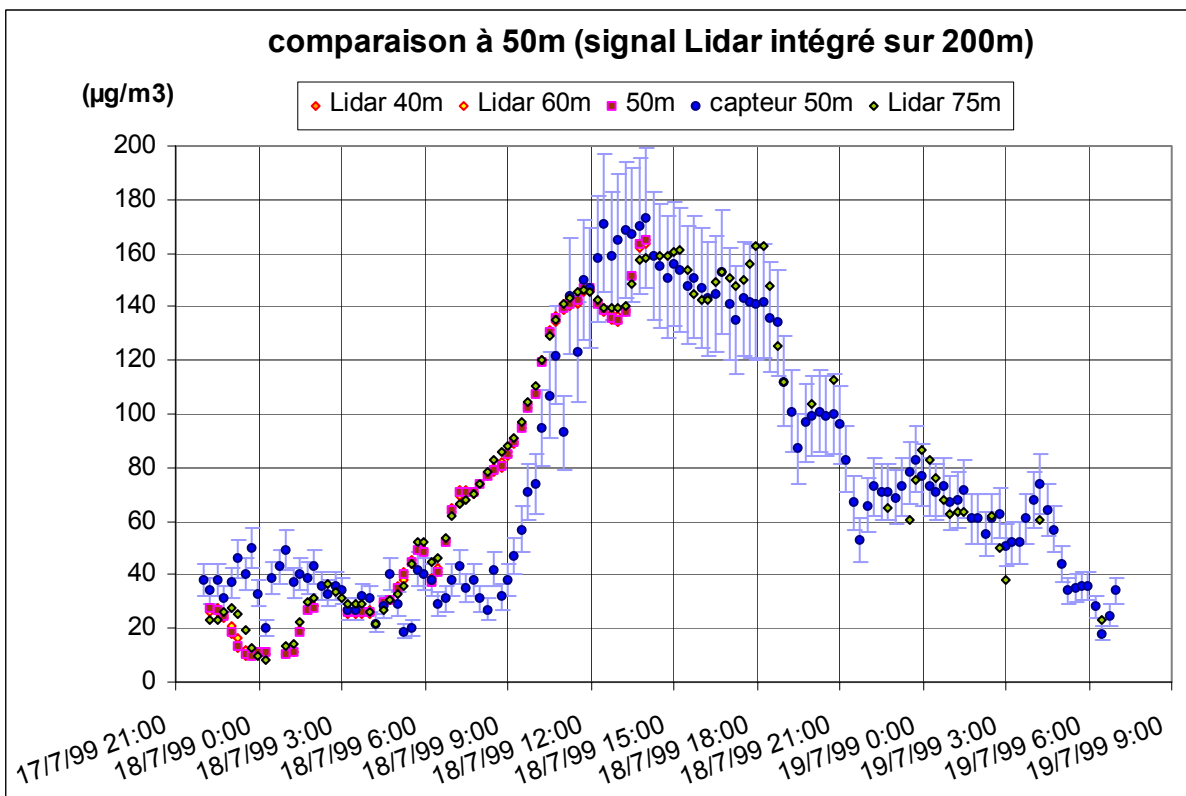
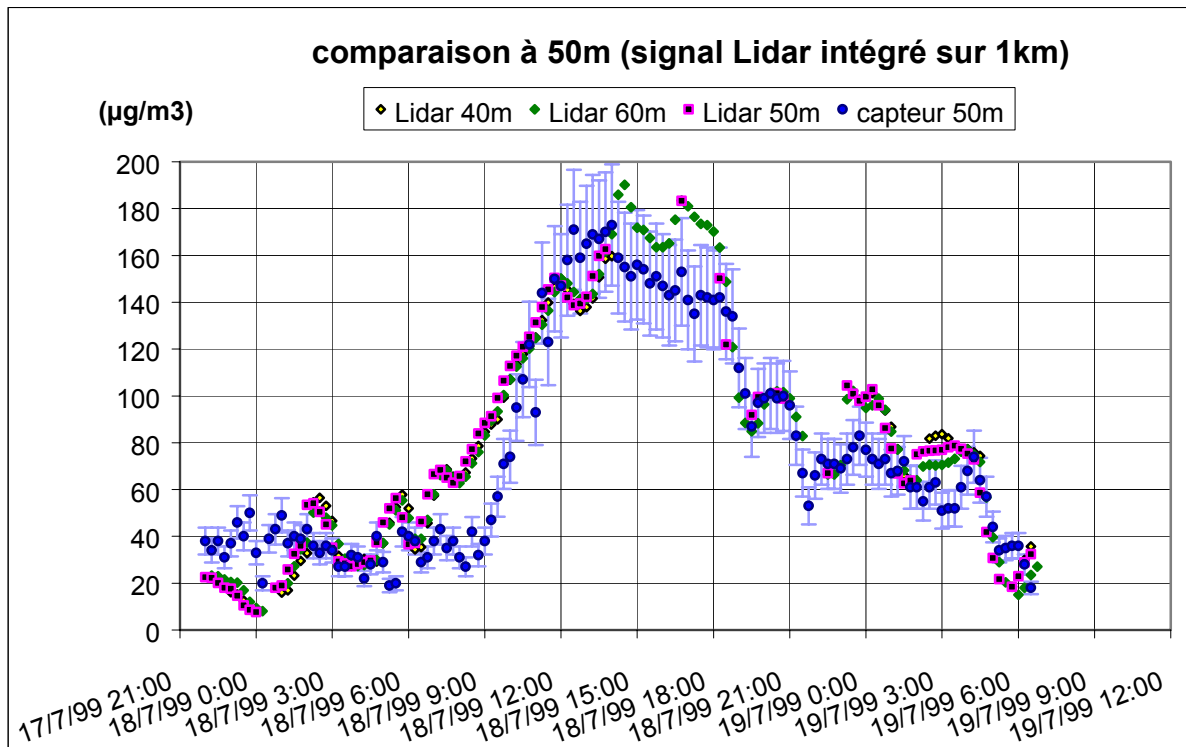


Figure 35: Comparaison des données $\frac{1}{4}$ horaires (heures TU) à 50m entre les capteurs et le LIDAR (résolution: 1km et 200m)

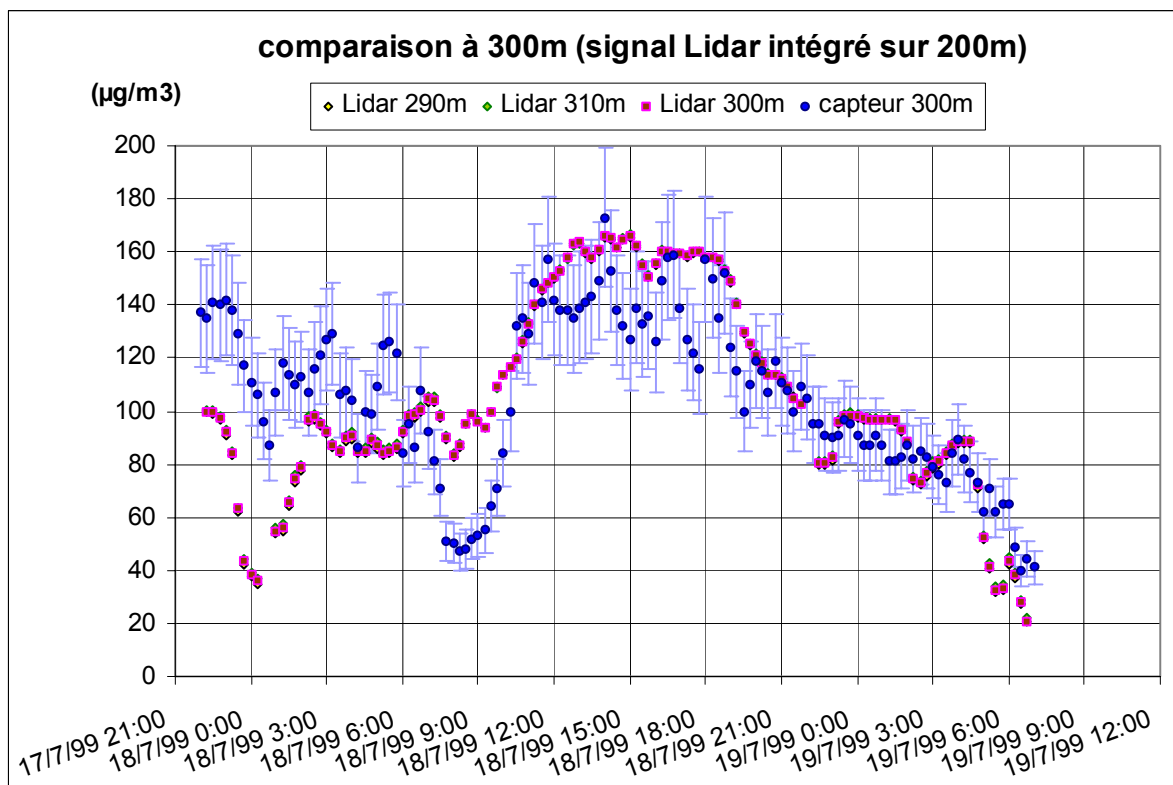
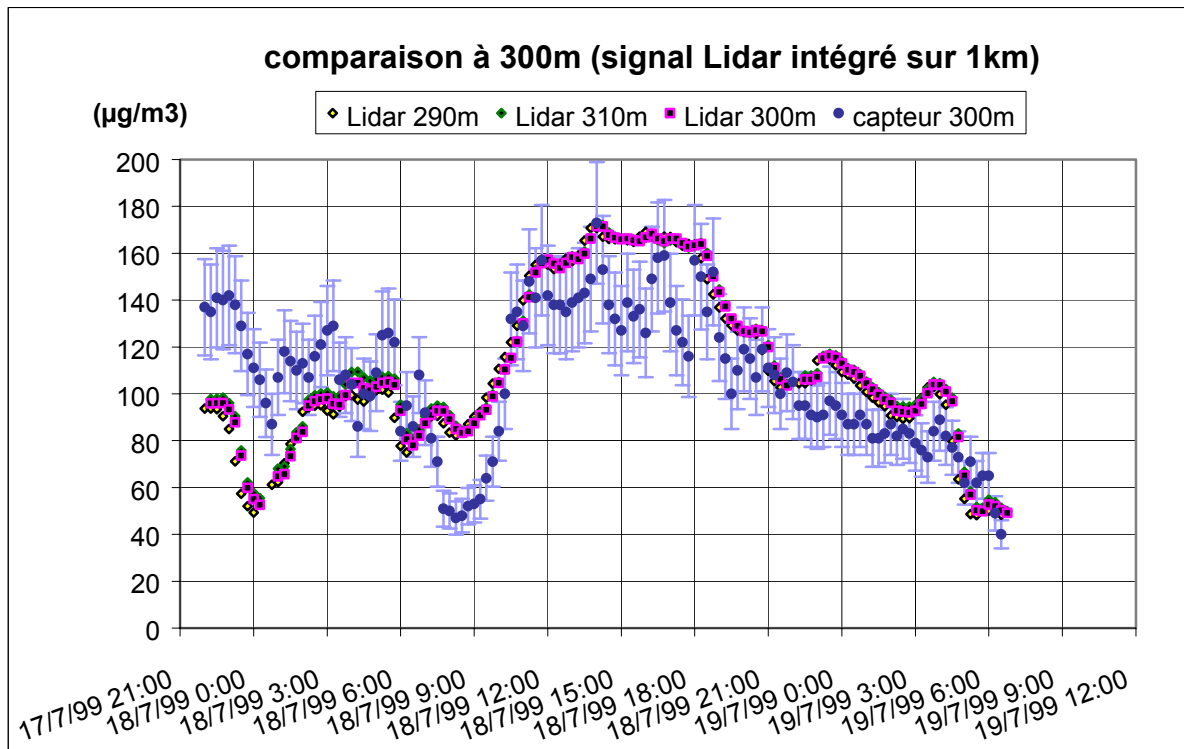


Figure 36: Comparaison des données ¼ horaires (heures TU) à 300m entre les capteurs et le LIDAR (résolution: 1km et 200m)

Nous avons choisi de représenter les mesures LIDAR à plus ou moins 10m de la localisation du capteur (parfois 20m: Figure 34, ou 25m: Figure 35), les valeurs étant très proches les unes des autres (du fait de l'interpolation). Même si cela encombre un peu le graphe, ceci permet de combler certaines discontinuités dans les mesures LIDAR à l'altitude exacte du capteur, et d'avoir une comparaison sur un plus grand nombre de points.

Par contre, seule l'incertitude sur la mesure des capteurs a été reportée (~15% de la mesure); celle sur les mesures LIDAR ($\pm 10 \mu\text{g.m}^{-3}$) pouvant s'apprécier grâce aux écarts choisis sur l'échelle verticale des concentrations (quadrillage tous les $20 \mu\text{g.m}^{-3}$).

Dans l'ensemble, la comparaison semble bonne, bien qu'on observe des écarts plus importants, parfois négatifs, parfois positifs, à deux périodes: la nuit du 17/07 au 18/07, entre 23h00 et 02h00 TU, et le 18/07 entre 07h00 et 10h00 TU. Une étude statistique a été réalisée afin de savoir si ces écarts étaient dus à un dysfonctionnement quelconque des appareils de mesure, ou une erreur systématique ou si cette erreur était statistique.

2.3. Etude statistique des résultats

2.3.1. Explication du test statistique utilisé

L'étude a porté sur toutes les mesures LIDAR comparables aux capteurs qui ont été présentées au paragraphe précédent : au sol, à 50m et à 300m d'altitude ; moyennes horaire et mesures ¼ horaire ; résolution du LIDAR: 1km et 200m, centrée sur la position de la Tour Eiffel.

Pour comparer les mesures LIDAR avec celles des capteurs, nous avons étudié comment leurs différences se distribuaient autour de zéro. Pour cela la moyenne de la distribution des différences a été testée par rapport à une distribution normale centrée sur zéro ("T-test de la moyenne égale à zéro") :

- **si le test est passé avec succès**, nous pouvons conclure qu'en moyenne, la différence entre les mesures LIDAR et capteur est égale à zéro et donc que **les deux systèmes de mesure sont équivalents** ;

- **si le test échoue** : il peut y avoir un **écart systématique** entre les deux mesures, **ou bien les deux systèmes ne sont pas comparables**.

Comme pour tout test statistique, il faut choisir un risque α (%), qui représente le chance que l'on laisse à l'échec (risque de se tromper). Généralement, on choisit $\alpha=5\%$ (ou parfois 1% si l'on veut prendre moins de risque, mais dans ce cas, la validité du test est moins bonne).

T-test de la moyenne égale à zéro :

- il s'agit de calculer la moyenne "M" et l'écart-type " σ " de la distribution de N différences
- puis de tester si ces valeurs sont compatibles avec celles d'un échantillon issu d'une population mère suivant une distribution de loi normale centrée sur zéro, d'écart-type $\Sigma=\sigma/\sqrt{N}$, avec un risque α . Pour cela, la variable réduite $t_{\alpha} = |M| \cdot \sqrt{N} / \sigma$ (facteur de Student) doit être inférieure à une valeur donnée par les tables statistiques (fonction du risque α et du nombre N de mesures).

- en pratique, de nombreux logiciels peuvent calculer le "seuil de significativité asymptotique bilatérale" qui donne directement la probabilité de réussite de ce test : si ce seuil est supérieur 0.05, on peut accepter le test au risque $\alpha=5\%$.

Pour appliquer ce test, il faut s'assurer tout d'abord que la distribution des différences suit bien une loi normale. Pour cela, nous avons utilisé le **test de normalité de "Kolmogorov-Smirnov"** [Dagnielie, 1998]. De même que précédemment, un seuil de significativité asymptotique supérieur à 0.05 permet d'accepter que la distribution suit une loi normale au risque $\alpha=5\%$.

Remarque : nous discutons essentiellement les résultats concernant l'étude de la différence "mesures Lidar – mesures capteur", mais nous donnons aussi les résultats des tests effectués sur la différence des logarithmes des mesures, car il est généralement connu et admis que les valeurs des concentrations mesurées par un capteur sont distribuées selon une loi Log-normale.

Les résultats sont présentés sous forme de tableaux résumant les études statistiques réalisées : pour plus de clarté dans la lecture, nous n'avons reporté que la « réussite » ou « l'échec » au test de Kolmogorov-Smirnov (abrégié "K-S") et en cas de réussite, le résultat du T-test de la moyenne égale à zéro.

"Diff 200m" (resp^t 1km) représente la différence "mesure capteur – mesure LIDAR intégrée sur 200m" (resp^t 1km).

"Diff Log 200m" (resp^t 1km) représente la différence "ln(mesure capteur) – ln(mesure LIDAR intégrée sur 200m)" (resp^t 1km).

2.3.2. Résultats sur la totalité des mesures

Dans un premier temps, la comparaison des mesures entre le LIDAR et les capteurs a porté sur l'ensemble des données : toutes altitudes confondues, et sur toute la durée (33h) ; ceci afin d'obtenir une appréciation générale entre les mesures LIDAR intégrées sur 1km et sur 200m, comparées aux mesures ponctuelles des capteurs (¼ horaire et moyennes horaire).

- Résultats pour les moyennes horaires :

	Diff 200m	Diff 1km	Diff Log 200m	Diff Log 1km
Test de K-S ($\alpha=0.05$)	Réussi	Echec	Echec	Echec
Test de K-S ($\alpha=0.01$)	-	Réussi	Echec	Echec
T-test ($\alpha=0.05$)	Réussi	Réussi		

Si l'on accepte le fait que les différences entre les mesures des capteurs et celles du LIDAR intégrées sur 1km suivent une loi normale au risque 1%, le test de la moyenne égale à zéro peut alors être effectué: le résultat montre que **les mesures des capteurs et celles du LIDAR (intégrées sur 200m ou 1km) sont équivalentes sur des moyennes horaires.**

- Résultats pour les mesures ¼ horaire :

	Diff 200m	Diff 1km	Diff Log 200m	Diff Log 1km
Test de K-S ($\alpha=0.05$)	Réussi	Echec	Echec	Echec
Test de K-S ($\alpha=0.01$)	-	Réussi	Echec	Echec
T-test ($\alpha=0.05$)	Réussi	Echec		
T-test ($\alpha=0.01$)	-	Echec		

En étudiant les mesures ¼ horaire, le nombre de points de mesures comparables devient beaucoup plus important (>270) et le test est donc plus significatif. On peut encore accepter l'hypothèse que **les mesures ¼ horaire des capteurs et celles du LIDAR intégrées sur 200m sont équivalentes**, mais **on ne le peut plus avec une résolution de 1km**, même au risque 1%. Comme nous le verrons par la suite, ceci est dû à l'inhomogénéité de la répartition spatiale des concentrations d'ozone.

Remarque : l'échec au test de Kolmogorov-Smirnov pour la différence des logarithmes des concentrations signifie que les concentrations ne suivent pas une loi log-normale, et ce, malgré le nombre important de mesures. Mais le fait que les concentrations mesurées par un capteur suivent une telle loi est plus souvent vérifié sur une longue période (typiquement une année), sur laquelle une réelle statistique peut être établie entre les concentrations minimum et maximum mesurées. De plus, pour les mesures LIDAR proches de zéro, les concentrations négatives sont prises en compte dans la moyenne, alors que de telles valeurs ne sont pas validées pour un capteur. Il est donc normal que les mesures LIDAR ne suivent pas une loi log-normale.

Nous ne mentionnerons plus ce test pour la différence des logarithmes dans la suite de l'étude statistique.

2.3.3. Résultats selon les altitudes

Les capteurs installés sur trois niveaux (sol, 50m et 300m) étant distincts et indépendants, il faut étudier ces trois cas à part pour valider correctement la comparaison. Ceci peut nous permettre aussi de déceler le dysfonctionnement de l'un d'eux, ou bien une erreur systématique à une altitude donnée.

RESULTATS MOYENNES HORAIRE

- Moyennes horaires, comparaison au sol :

<u>Au sol</u>	Diff 200m	Diff 1km
Test de K-S ($\alpha=0.05$)	Réussi	Réussi
T-test ($\alpha=0.05$)	Réussi	Réussi

- Moyennes horaires, comparaison à 50m :

<u>A 50m</u>	Diff 200m	Diff 1km
Test de K-S ($\alpha=0.05$)	Réussi	Réussi
Test de K-S ($\alpha=0.01$)	-	-
T-test ($\alpha=0.05$)	Réussi	Réussi

- Moyennes horaires, comparaison à 300m :

<u>A 300m</u>	Diff 200m	Diff 1km
Test de K-S ($\alpha=0.05$)	Réussi	Echec
Test de K-S ($\alpha=0.01$)	-	Réussi
T-test ($\alpha=0.05$)	Réussi	Réussi

En ce qui concerne les **moyennes horaires**, les capteurs donnent donc des **mesures équivalentes** aux mesures LIDAR, **quelle que soit la distance d'intégration utilisée** pour ce dernier et **aux trois altitudes étudiées**.

RESULTATS MOYENNES ¼ HORAIRE

- Mesures ¼ horaire, comparaison au sol :

<u>Au sol</u>	Diff 200m	Diff 1km
Test de K-S ($\alpha=0.05$)	Réussi	Réussi
T-test ($\alpha=0.05$)	Echec	Echec
T-test ($\alpha=0.01$)	Réussi	Echec

- Mesures ¼ horaire, comparaison à 50m :

<u>A 50m</u>	Diff 200m	Diff 1km
Test de K-S ($\alpha=0.05$)	Réussi	Réussi
Test de K-S ($\alpha=0.01$)	-	-
T-test ($\alpha=0.05$)	Réussi	Echec
T-test ($\alpha=0.01$)	-	Echec

- Mesures ¼ horaire, comparaison à 300m :

<u>A 300m</u>	Diff 200m	Diff 1km
Test de K-S ($\alpha=0.05$)	Réussi	Echec
Test de K-S ($\alpha=0.01$)	-	Réussi
T-test ($\alpha=0.05$)	Réussi	Echec
T-test ($\alpha=0.01$)	-	Réussi

L'étude des moyennes ¼ horaire montre donc que les mesures LIDAR avec une distance d'intégration de **200m** et celles des capteurs peuvent être considérées comme **équivalentes aux trois altitudes**. Avec une résolution de **1km**, **les deux mesures ne sont plus comparables**. Encore une fois, ceci s'explique par les gradients de concentration présents à des échelles de longueur de l'ordre de 50m, observés avec les profils LIDAR 2D (voir plus loin).

2.3.4. Discussion des résultats

En étudiant les mesures sur des temps plus rapprochés (¼ h par ¼ h), il semble donc que la comparaison entre les mesures des capteurs et celles du LIDAR devienne plus difficile avec une grande distance d'intégration (1km).

Les résultats de l'étude statistique nous permettent de rejeter l'hypothèse d'un **écart systématique** sur les 33h de mesure car, d'une part, les différences sont en moyenne négatives au sol et positives en altitude, et d'autre part, les résultats obtenus avec les moyennes horaires n'abondent pas non plus dans ce sens.

L'hypothèse du **dysfonctionnement** d'un des capteurs de mesure n'est pas non plus retenue, car les tests ne font pas apparaître de différences notables entre les trois altitudes. De plus, AIRPARIF a attendu de valider les valeurs mesurées avant de nous les fournir¹. Quant au LIDAR, l'étude statistique menée sur les mesures avec une résolution de 200m ne permet pas de conclure à un réel dysfonctionnement sur la globalité des 33h de mesure.

¹ Si un capteur a été susceptible d'un quelconque dysfonctionnement, la mesure n'est pas validée.

Il est vrai qu'en général, la précision des mesures LIDAR (et des autres appareils de mesure optique) s'améliore avec la distance d'intégration augmentant¹, mais ceci n'est valable que si la concentration mesurée est à peu près constante sur toute la distance. Or, en examinant de nouveau les isoplèthes 2D mesurés par le LIDAR (Figures 30 (a)-(l)), on observe effectivement une **inhomogénéité spatiale** des concentrations: la limite entre la couche basse de déplétion d'ozone et le réservoir n'est pas partout exactement à la même altitude. On remarque également cette inhomogénéité à des altitudes plus basses, et ce, d'autant plus durant la convection et le mélange des deux couches, entre 09h00 et 12h00 locale (TU+2h). Différentes distances d'intégration pour les mesures LIDAR ne changent pas radicalement la forme des isoplèthes, mais plutôt la valeur des concentrations, les moyennant en quelque sorte sur la distance. Dans ce cas, un compromis est trouvé entre une distance d'intégration minimum et la meilleure précision, et la valeur alors mesurée est difficilement comparable à celle d'un capteur ponctuel, placé au milieu de cette distance. De plus, cette intégration se faisant le long du faisceau, l'influence des gradients verticaux sur la mesure LIDAR est d'autant plus grande que l'angle de tir s'éloigne de l'horizontale. Tout ceci explique pourquoi les résultats statistiques sont meilleurs avec résolution LIDAR de 200m, plutôt que de 1km.

Les figures de comparaisons (Figure 32 à Figure 36) montrent néanmoins qu'il y a deux périodes pour lesquelles la différence est vraiment importante, et ce, quelle que soit la distance d'intégration : la nuit du 17/07 au 18/07, entre 23h00 et 02h00 (TU) environ; et la matinée du 18/07, entre 07h00 et 10h00 (TU).

Concernant la première période, nous avons signalé plus haut qu'une défaillance de l'alimentation électrique du laser était survenue entre 02h30 et 04h15 (heure locale), soit 00h30 et 02h15 (TU) le 18/07. Les mesures LIDAR rapportées dans cet intervalle de temps ont donc été calculées par extrapolation et lissage temporel, et peuvent être remises en cause.

Le fait que les mesures suivent à peu près la même courbe (e.g. Figure 36) mais avec des valeurs décalées (offset), peut nous faire penser à un **désalignement** du LIDAR ? Cet alignement était cependant vérifié très souvent par les différents opérateurs, et aucune remarque à ce sujet n'a été notifiée.

Pour expliquer ces différences, l'hypothèse d'une **interférence d'un autre polluant** avec les signaux LIDAR a également été émise. En effet, le LIDAR ELIGHT 510M utilise des longueurs d'onde DIAL d'ozone assez éloignées l'une de l'autre ($\lambda_{ON}=282,4\text{nm}$; $\lambda_{OFF}=286,3\text{nm}$), car le spectre d'absorption de l'ozone présente une pente plutôt que des résonances dans l'U.V. (cf. chapitre 2). Bien entendu, ces longueurs d'onde ont été choisies pour qu'il y ait le moins d'interférences possibles avec les autres gaz : parmi les polluants atmosphériques "classiques" (NO, NO₂, SO₂, HAP), il n'y a d'interférence qu'avec le SO₂ (3% environ). Mais les valeurs des concentrations en SO₂ enregistrées à la Tour Eiffel par les capteurs d'AIRPARIF n'ont pas excédé 15 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ durant toute la période de mesures, et ne peuvent pas expliquer ces écarts, positifs une fois et négatifs une autre fois.

¹ Concentration x Distance = C^{ste} (cf. chapitre 2)

Nous savons également (chapitres 2 et 4) qu'il peut y avoir une **interférence des aérosols** avec les longueurs d'onde DIAL utilisées pour mesurer l'ozone, et qu'il faut apporter une correction, fonction de la visibilité, qui peut être estimée à partir du coefficient d'extinction¹. La mesure de cette visibilité est cependant difficile à réellement apprécier, d'autant plus en période de beau temps. Les résultats ont été peu discernables les uns des autres (>30km) sur l'ensemble de la période de mesure, c'est pourquoi une correction "Mie" constante ($10 \mu\text{g}/\text{m}^3$) a été appliquée pour les 33h étudiées (la correction Rayleigh est appliquée directement sur le signal par le programme "Validate" en fonction de l'altitude). La concentration en aérosols a pu alors être surestimée pour la première période (correction trop grande durant la nuit) et sous-estimée pour la deuxième (durant la montée de la couche limite) ? Pour vérifier cette hypothèse, nous avons pu obtenir (en octobre 2000) des données d'aérosols mesurées dans la même période (du 16 au 18 juillet 1999) dans le cadre du programme ESQUIF (Etude et Simulation de la Qualité de l'Air en Ile de France). L'équipe de P.Chazette (Laboratoire de la Science du Climat et de l'Environnement, CEA, Saclay) effectuait en effet des mesures d'aérosols dans un camion mobile, en bas de la Tour Eiffel. L'évolution en nombre et en masse des aérosols pour la journée du dimanche 18 juillet 1999 est présenté sur la figure suivante:

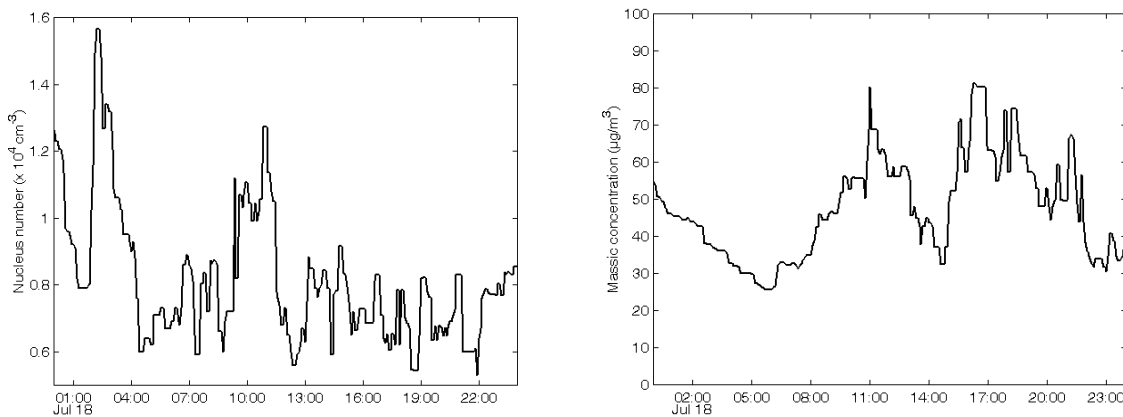


Figure 37 : Evolution de la concentration des aérosols en nombre (à gauche) et en masse (à droite), au bas de la Tour Eiffel, le dimanche 18 juillet 1999 (heures locales)

Le premier pic observé entre 02h00 et 04h00 (locale =TU+2h) pour la concentration en nombre n'apparaît pas en terme de concentration massique, ce qui pourrait être représentatif de la présence de très petits aérosols (typiquement <50nm). La diffusion de la lumière par ces particules est donc plutôt du type Rayleigh (cf. chapitre 4). Un deuxième pic un peu moins important en nombre mais plus marqué en masse est observé entre 08h00 et 12h00 (locale: TU+2h): il doit s'agir d'aérosols de plus grande taille (généralement entre 100nm et 1µm), dont la diffusion peut être décrite selon la théorie de Mie en première approximation. Ce pic peut être corrélé avec le trafic automobile. Enfin, dans l'après-midi, la concentration massique est relativement importante mais pas vraiment piquée en nombre: les particules observées doivent donc avoir une taille moyenne supérieure au micron ; dans ce cas, elles interagissent beaucoup moins avec les longueurs d'onde du LIDAR.

¹ Obtenu avec la méthode des pentes appliquée au signal de la longueur d'onde DIAL la moins absorbée: λ_{OFF} (cf. 1^{ère} partie)

Ces observations pourraient donc expliquer l'interférence importante des aérosols avec les signaux LIDAR entre 07h00 et 10h00 TU, et une correction insuffisante apportée aux mesures d'ozone. En revenant de plus près sur les signaux LIDAR enregistrés à cette période, nous nous sommes effectivement aperçu de la présence d'aérosols perturbant les mesures, et notamment en altitude (angles élevés). Le logarithme de plusieurs signaux corrigés en distance ($\ln(P.R^2)$) sur cette période, nous le montrent bien:

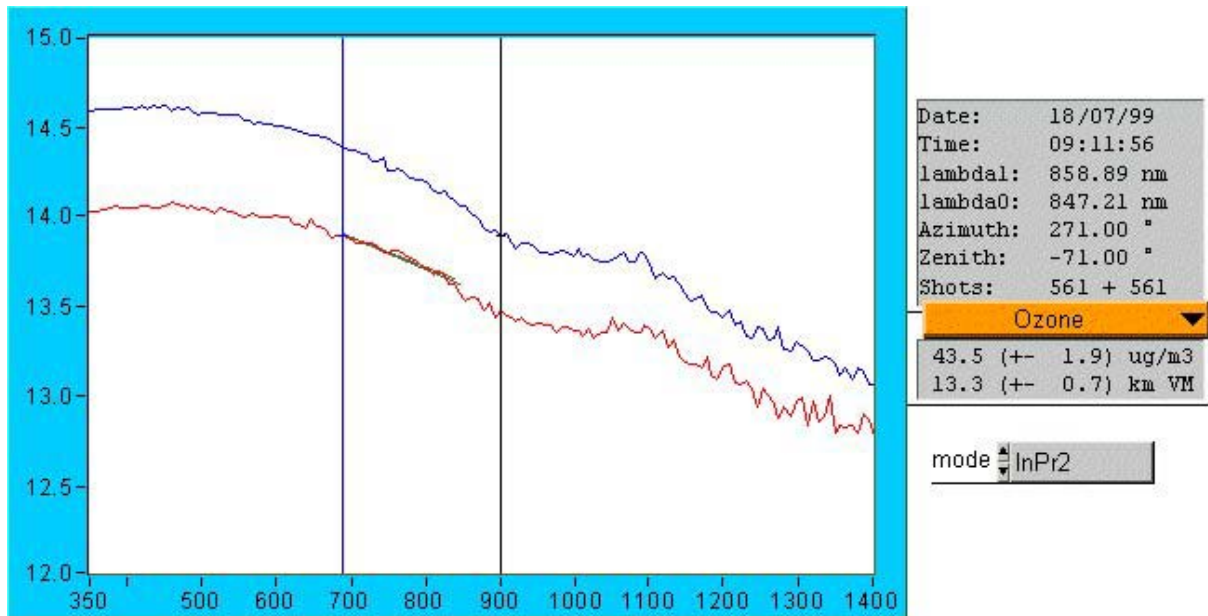


Figure 38: Zoom sur le signal corrigé en distance le 18/07/99 à 09h11 (locale), Zénith: -71°

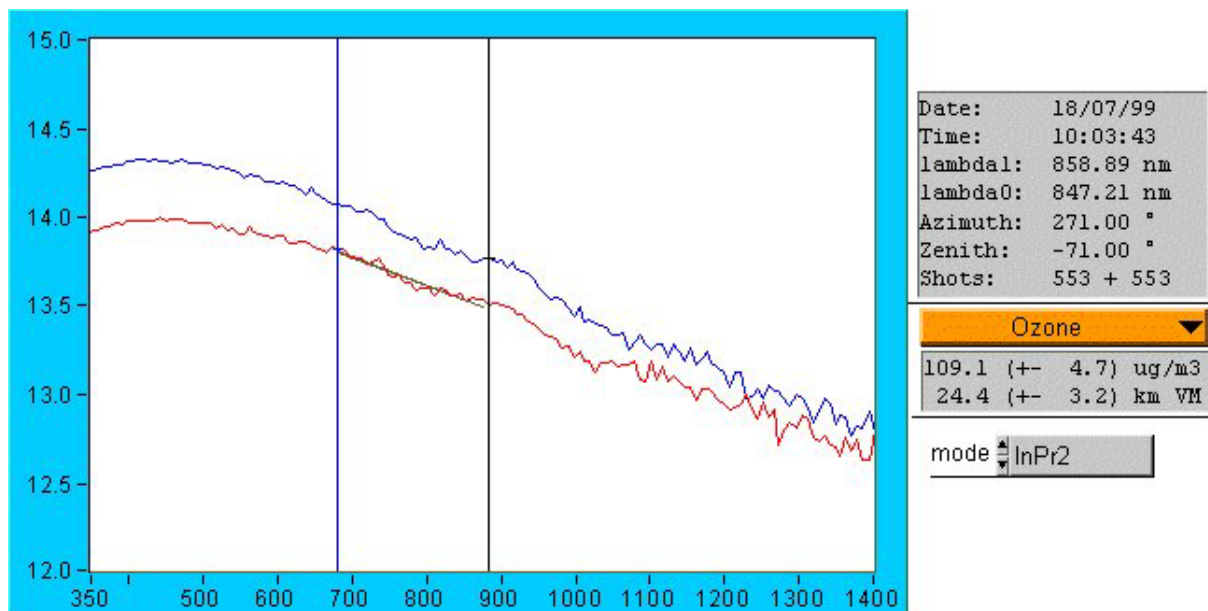


Figure 39: Zoom sur le signal corrigé en distance le 18/07/99 à 10h03 (locale), Zénith: -71°

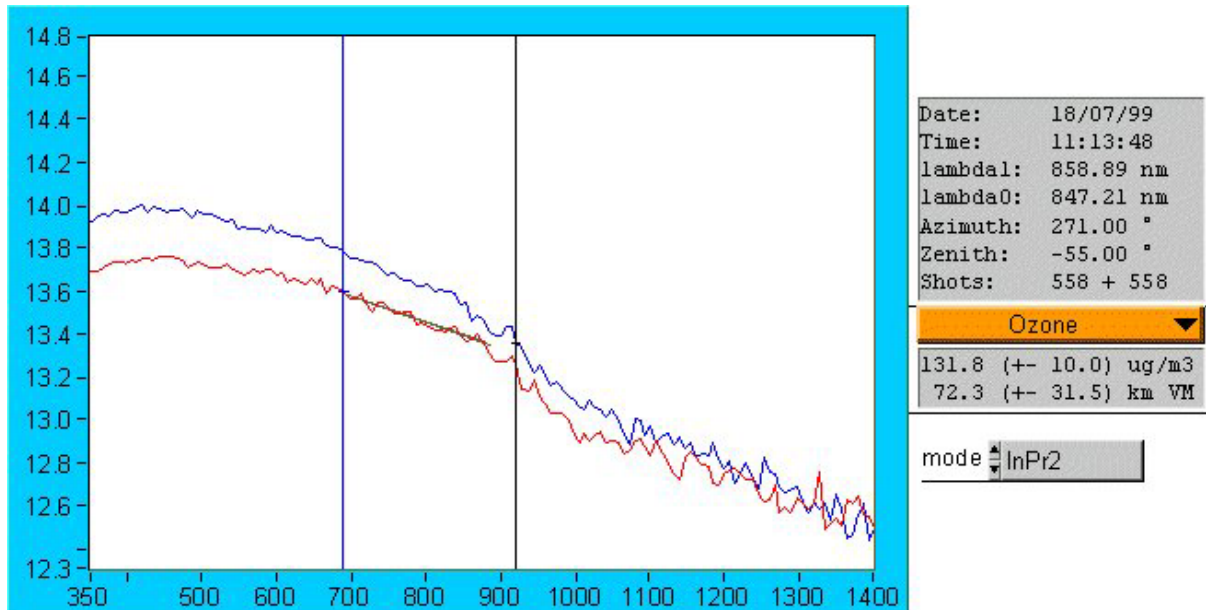


Figure 40: Zoom sur le signal corrigé en distance le 18/07/99 à 11h13 (locale), Zénith: -55°

Ces mesures sont donc bien perturbées, que l'intégration soit de 1km ou de 200m.

Par contre, de telles perturbations ne sont pas observées entre 00h00 et 02h00 TU, ni même peu avant ou après. Durant cette période, la taille des particules paraît être beaucoup plus petite que les longueurs d'onde DIAL (il faut donc appliquer plutôt une correction "Rayleigh" qu'une correction "Mie"), et leur nombre ne paraît pas négligeable. La corrélation avec une erreur de surestimation des aérosols sur la correction des mesures d'ozone LIDAR est donc difficile.

D'après P.Chazette, ce premier pic d'aérosols peut-être partiellement lié à un piégeage des polluants dans la couche d'inversion de surface. En examinant de plus près, on observe que les capteurs d'AIRPARIF mesurent effectivement une certaine activité de la chimie atmosphérique pendant une petite heure durant cette période nocturne: une baisse de la concentration d'ozone et une augmentation des NOx (Figure 41 à Figure 43). Il n'est donc pas vraiment possible de faire une corrélation directe d'une interférence des aérosols avec les signaux LIDAR durant cette période. Mais l'activité chimique observée peut être liée aux différences entre les capteurs et le LIDAR, dans la mesure où elle crée une grande inhomogénéité dans l'atmosphère.

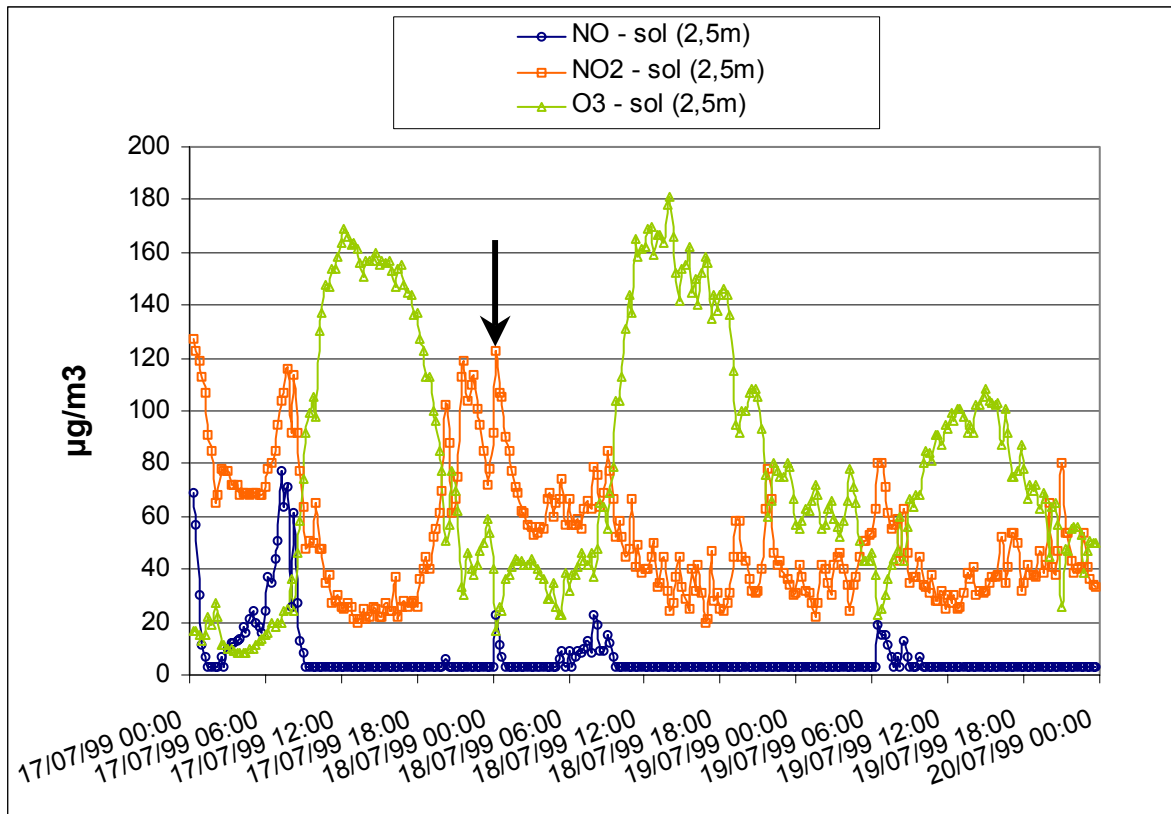


Figure 41: Concentrations en ozone, NO et NO2 mesurées par AIRPAIRIF, au sol

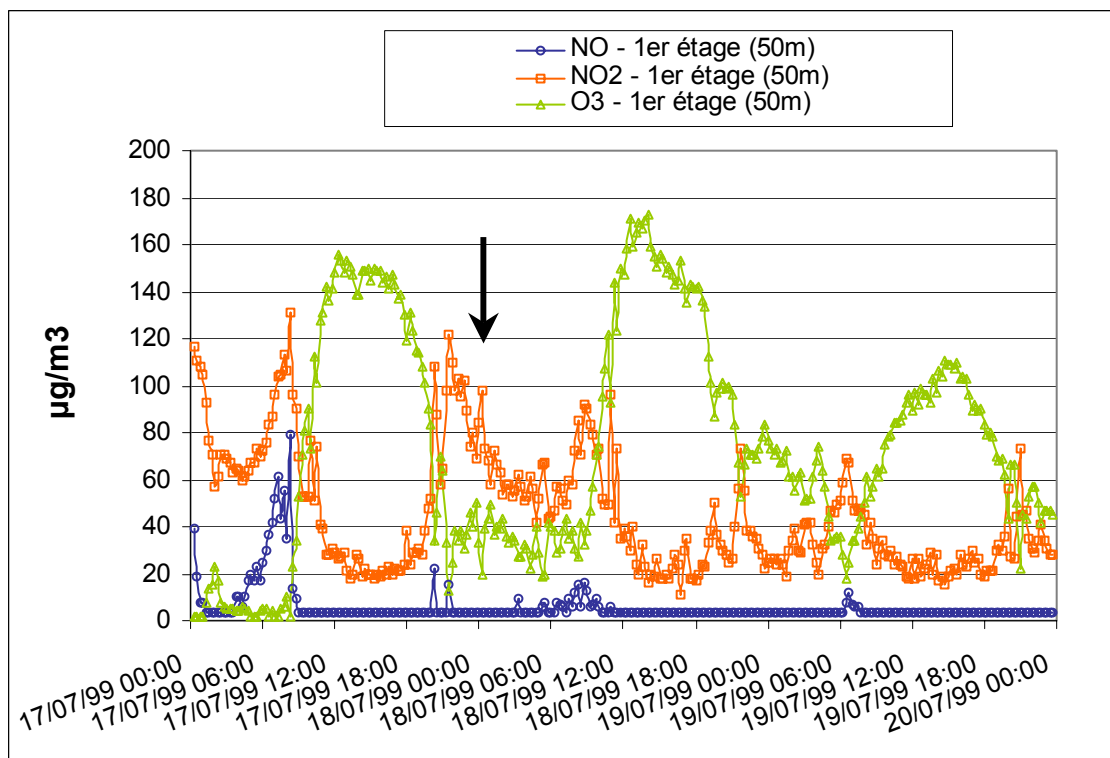


Figure 42: Concentrations en ozone, NO et NO2 mesurées par AIRPAIRIF, à 50m

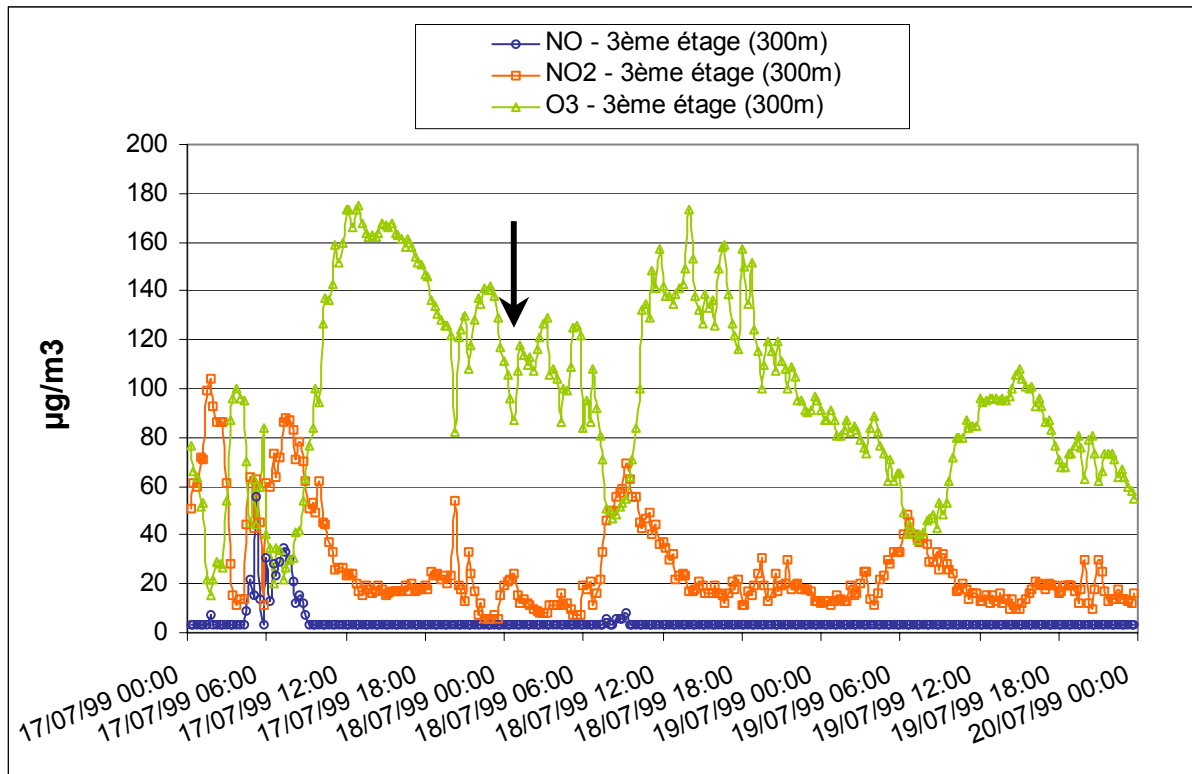


Figure 43: Concentrations en ozone, NO et NO2 mesurées par AIRPAIRIF, à 300m

Grâce à une collaboration avec P.H.FLAMANT et J.FOCHESATTO (Laboratoire de Méétéorologie Dynamique, LMD, CNRS / Ecole Polytechnique de Palaiseau), toujours dans le cadre du programme ESQUIF, nous avons également pu obtenir l'évolution de la couche limite atmosphérique (CLA) au-dessus de Palaiseau, les 17 et 18 juillet 1999:

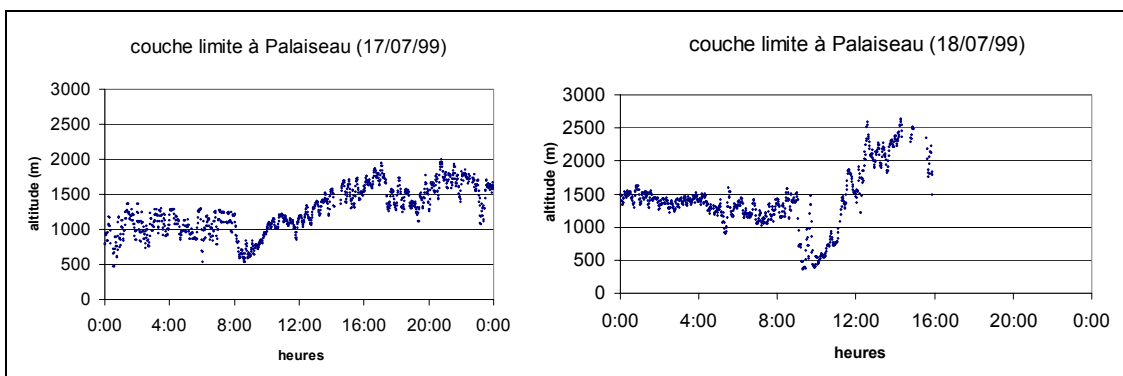


Figure 44 : CLA au-dessus de Palaiseau les 17 et 18 juillet 1999 (heures locales)

On peut remarquer qu'elle est montée beaucoup plus vite et à une plus haute altitude le dimanche 18 juillet, pendant les horaires correspondant effectivement au deuxième pic d'aérosols. Par contre, aucun phénomène particulier n'est observé durant la nuit (NB: ces mesures de CLA n'ont pas été effectuées au-dessus de la Tour Eiffel).

L'hypothèse d'une interférence des mesures d'ozone DIAL avec les aérosols est donc vérifiée uniquement entre 07h00 et 10h00 TU le 18/07. Les différences obtenues durant la nuit s'expliquent plus par une inhomogénéité de l'atmosphère faussant les mesures, due à une activité chimique importante.

2.3.5. Conclusion de l'étude

Malgré le fait que le LIDAR mesure dans l'atmosphère de manière résolue, les signaux doivent être intégrés sur une distance minimum pour obtenir une bonne précision de mesure. De ce fait, la comparaison avec une mesure ponctuelle reste difficile à évaluer et à valider.

Cette étude a permis de valider les mesures LIDAR/DIAL en air ambiant par comparaison avec des capteurs. Cette validation concerne les moyennes horaires pour les deux distances d'intégration LIDAR (200m et 1km), ainsi que les mesures ¼ horaire avec une résolution LIDAR de 200m.

Il est apparu néanmoins des différences plus marquées pour certaines périodes localisées: le 18/07 entre 00h00 et 02h00 TU et entre 07h00 et 10h00 TU.

- La première période correspond avec celle où nous avons connu un problème d'alimentation électrique, et nous émettons des réserves quant à la validité des mesures LIDAR durant ces deux heures. De plus, nous observons durant cette période, au niveau de la Tour Eiffel, une activité chimique importante (NO, NO₂, Ozone), ainsi qu'un pic de petits aérosols. L'influence des aérosols ne peut pas être directement reliée, mais nous pensons que cette activité chimique est la source de grandes inhomogénéités spatiales sur de courtes distances, conduisant à une erreur sur la mesure résolue du LIDAR.
- La deuxième période est corrélée avec les heures de trafic automobile, et grâce aux différents résultats obtenus avec des collaborations annexes, nous avons pu mettre en évidence l'interférence des aérosols sur les signaux LIDAR.

2.4. Discussion sur la formation de l'épisode d'ozone enregistré

Nous avons profité de cette analyse approfondie des résultats pour tenter d'expliquer l'origine de l'épisode d'ozone enregistré le dimanche 18 juillet 1999. Deux origines sont possibles : une création locale d'ozone due à une photo-chimie importante, et/ou un apport extérieur d'ozone dû à un transport par un déplacement de masses d'air.

Pour observer les phénomènes de transport, nous avons étudié les rétro-trajectoires des masses d'air au-dessus de Paris, du 16 au 18 juillet 1999 (Figure 45 à Figure 47). Celles-ci ont été calculées par la modélisation effectuée par R.VAUTARD (LMD, CNRS, Palaiseau) pour le programme ESQUIF :

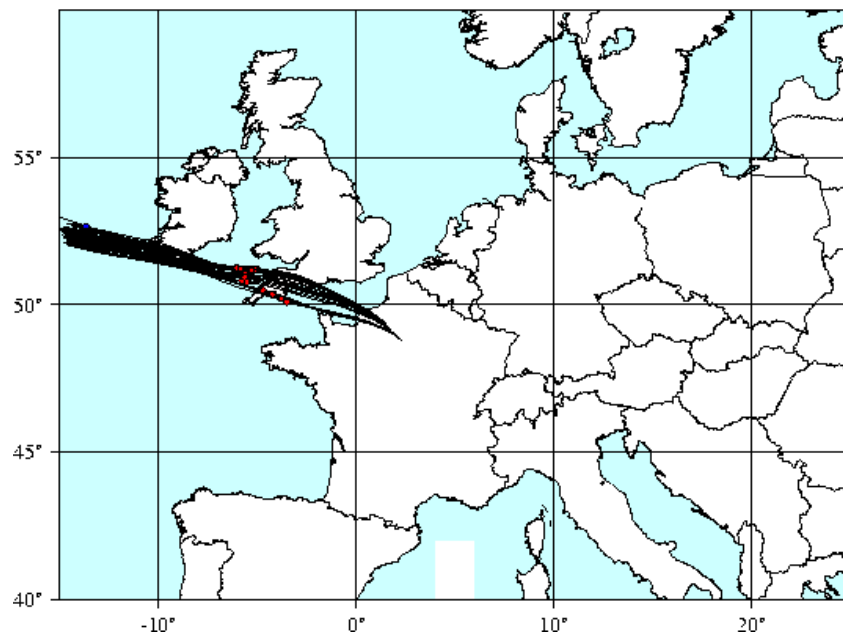


Figure 45 : Rétro-trajectoires des masses d'air au-dessus de Paris pour vendredi 16/07/99.

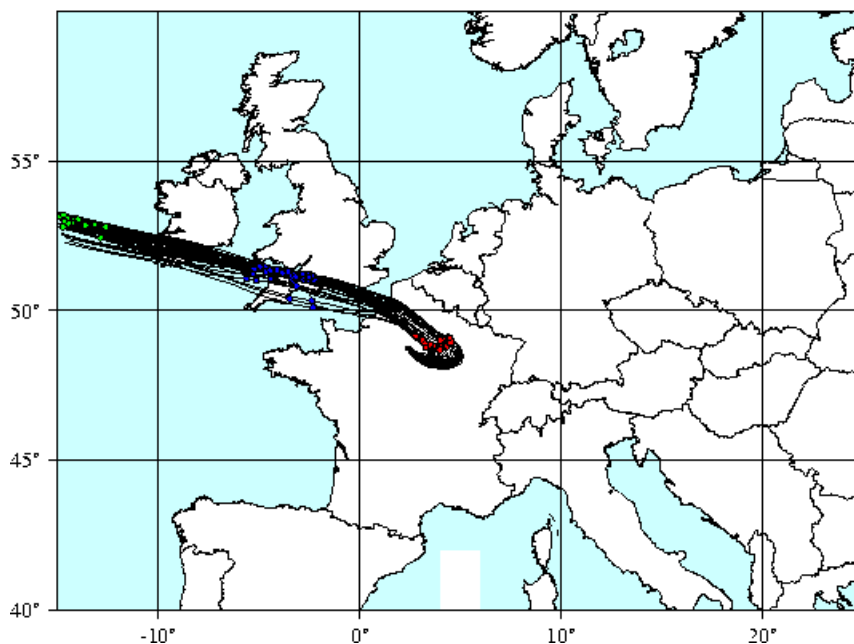


Figure 46 : Rétro-trajectoires des masses d'air au-dessus de Paris pour samedi 17/07/99.

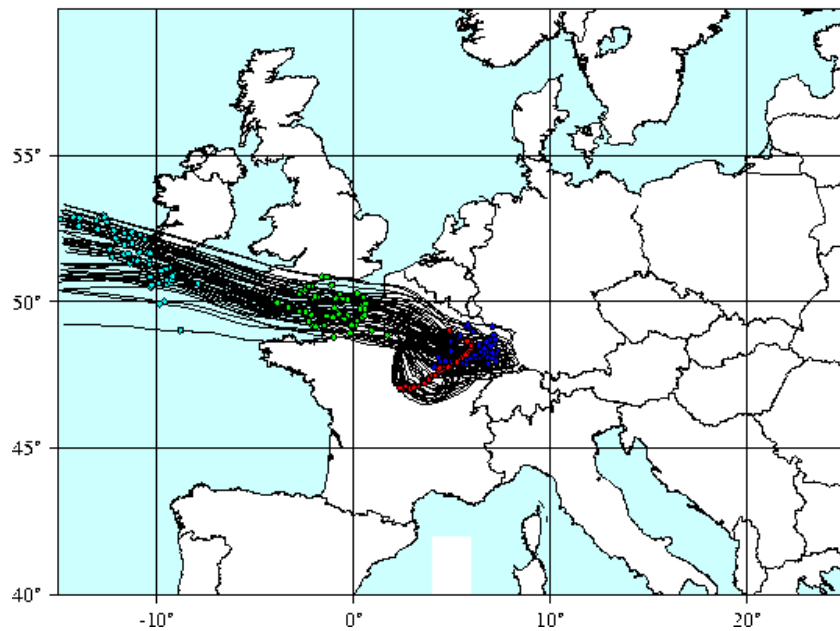


Figure 47 : Rétro-trajectoires des masses d'air au-dessus de Paris pour dimanche 18/07/99.

Le dimanche 18 juillet, les masses d'air provenant du Sud de l'Irlande, ont traversé l'Angleterre puis le Nord-Nord-Ouest de la France et d'Ile de France. Elles ont ensuite tourné puis stagné au-dessus de l'Ile de France après avoir traversé le Nord-Est de la France. Rien ne permet d'affirmer que ces masses d'air transportaient de l'ozone. De plus, la zone de stagnation n'était pas exactement située au-dessus de Paris, mais plutôt à l'Est (Sud-Est).

Afin d'apprécier de manière plus quantitative le transport ou non de l'ozone à grande échelle, R.VAUTARD nous a également fourni des cartes de concentrations d'ozone calculées par un modèle statistique de régression à partir des rétro-trajectoires pour ces trois jours (Figure 48 à Figure 50). Il s'agit des concentrations d'ozone de fond, représentatives de ce qui se passe dans la couche mélangée, en dehors des agglomérations ; valeurs calculées tous les jours à 12h00 (TU – 14h00 heures légales).

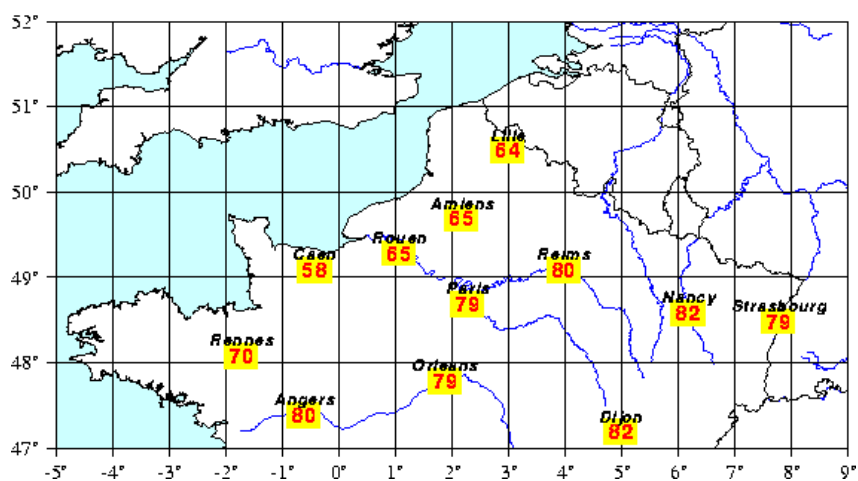


Figure 48 : Concentrations d'ozone de fond calculées, le 16/07/99.

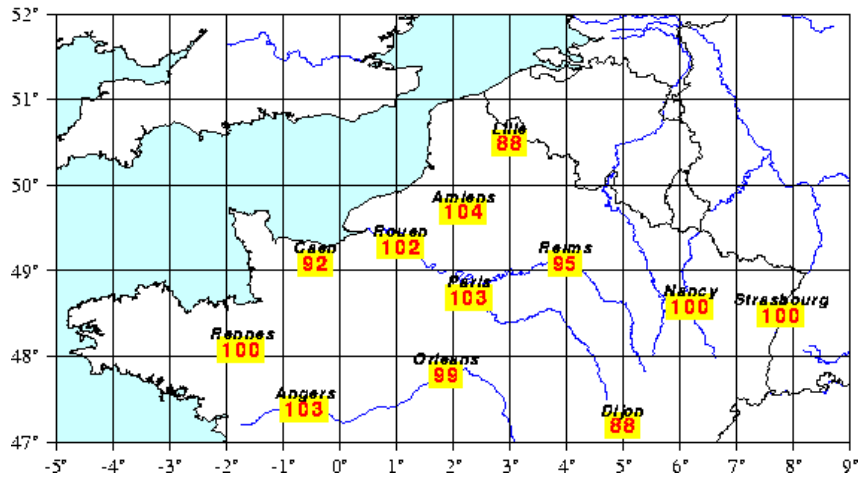


Figure 49 : Concentrations d'ozone de fond calculées, le 17/07/99.

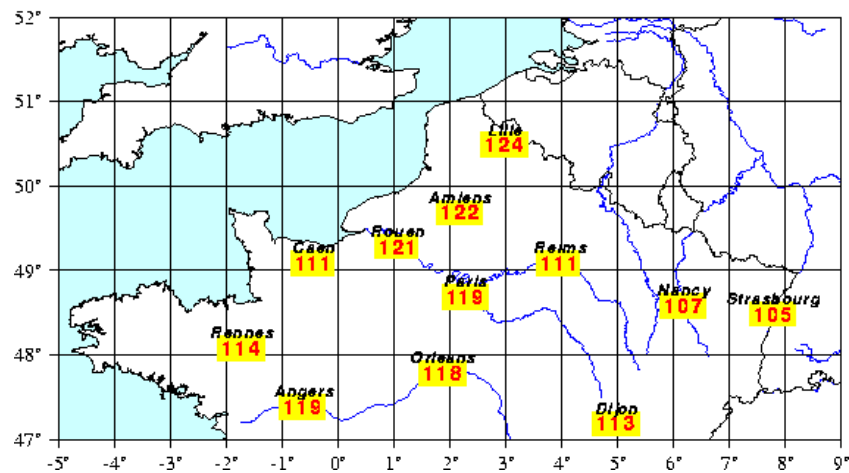


Figure 50 : Concentrations d'ozone de fond calculées, le 18/07/99.

Les valeurs sont assez homogènes sur toute la zone pour les trois jours. On n'observe pas d'augmentation des concentrations corrélée aux déplacements des masses d'air présentés auparavant.

Nous ne retenons donc pas l'hypothèse d'un phénomène de transport à grande échelle dans la mise en place de l'épisode d'ozone enregistré le dimanche 18 juillet 1999 à Paris.

Concernant les phénomènes locaux, nous avons étudié dans un premier temps les données météorologiques enregistrées sur le site même du champs de Mars : la température et le vent. La Figure 51 présente le profil des températures sur la période étudiée (33h) et la Figure 52 reprend le profil vertical présenté Figure 31, avec les températures au sol, à 140m et à 300m, ainsi que le profil du vent horizontal mesuré à 300m :

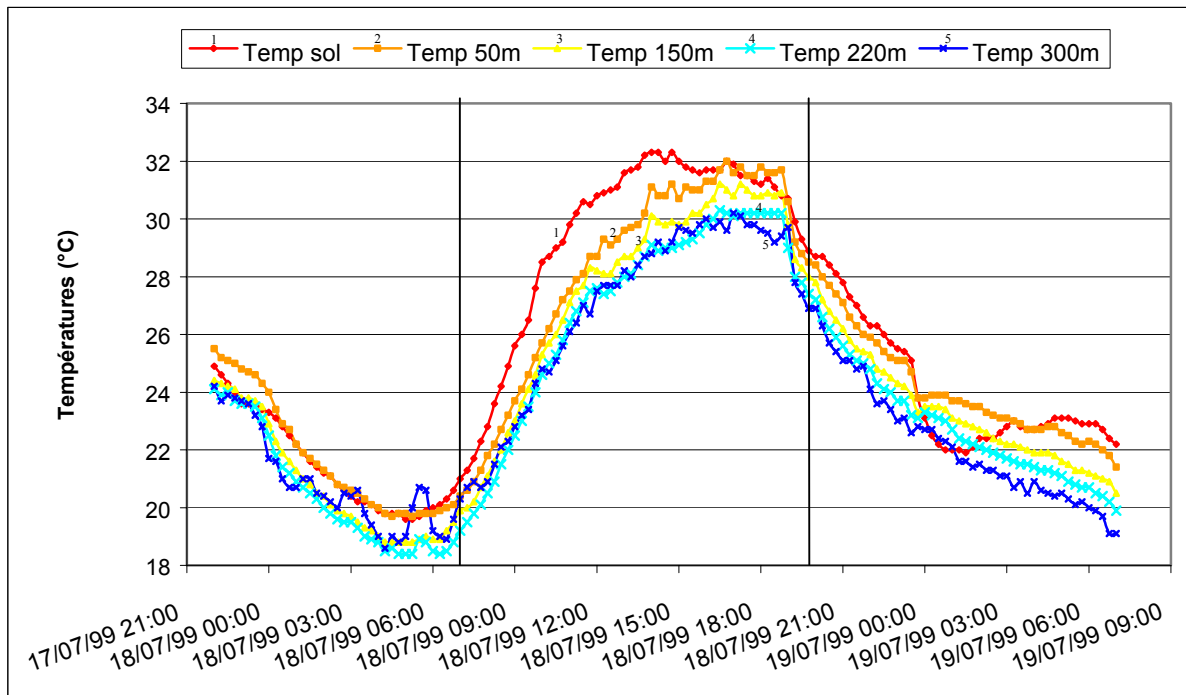


Figure 51: évolution de la température du sol à 300m, du 17/07/99 22h00 au 19/07/99 07h00 (h TU).

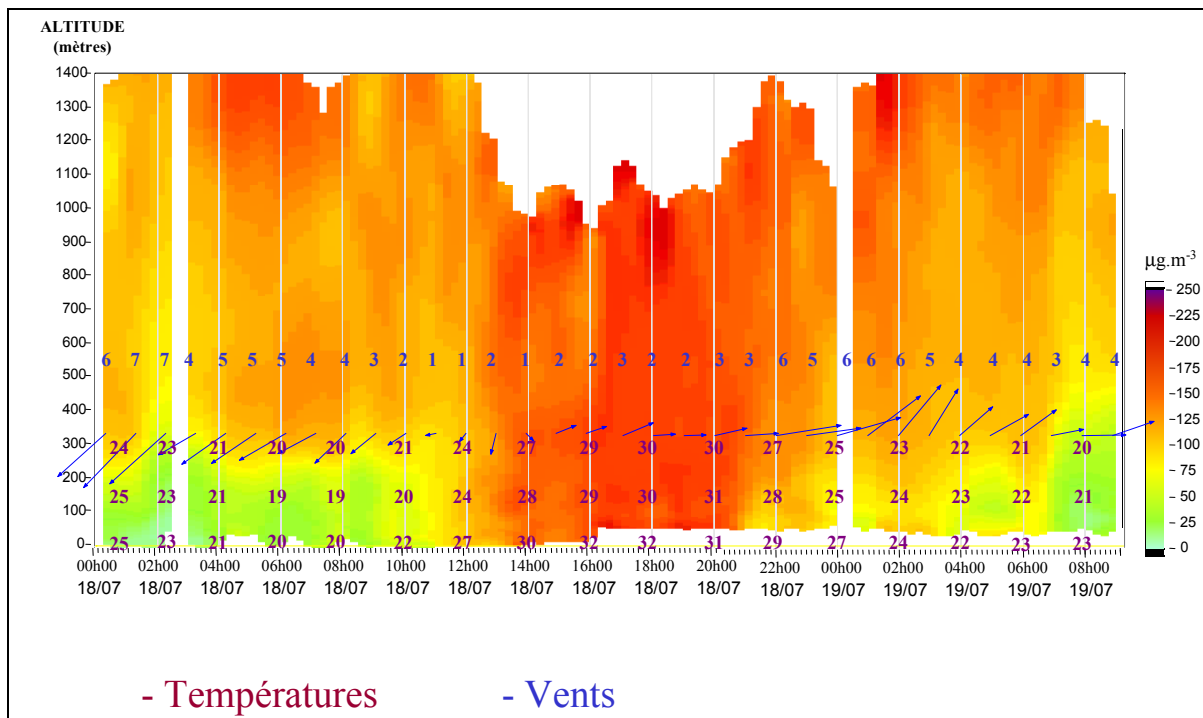


Figure 52 : Profil LIDAR vertical temporel de la concentration en ozone (résolution 200m - h locales) et profils des températures (sol, 140m et 300m) et de la direction (une flèche vers le bas correspond à un vent du Nord) et de l'intensité (en $m.s^{-1}$) de la composante horizontale du vent (à 300m), enregistrés par les capteurs de la Tour Eiffel (rétablis en heures locales)

On remarque que l'épisode a profité de conditions anticycloniques pour se mettre en place : le vent a tourné en 24h, avec une faible intensité entre 10h00 et 16h00 (heure locale) le dimanche 18/07. Quant à la température, une inversion entre 05h00 et 10h00 (Figure 51) peut permettre d'expliquer

pourquoi de fortes concentrations d'ozone ne sont pas observées aux basses altitudes avant 10h00-11h00. Rappelons en effet qu'une inversion de température est liée à une atmosphère stable (cf. chapitre 1): si par conséquent de l'ozone est formé à partir du NO_2 à ces basses altitudes, il y stagne, et a alors plus de chance d'être tout de suite détruit en réagissant avec du NO. A partir de 10h00 par contre, la convection commence : le NO_2 est transporté aux altitudes plus élevées où il est transformé en ozone, et l'ozone en altitude est ramené dans des couches plus basses ; ce mélange des couches est d'ailleurs nettement visible dans l'animation 3D (ou Figures 30 (c) à (g)).

Les mesures sur trois jours des polluants entrant dans le cycle photochimique de l'ozone¹ (NO, NO_2 et Ozone; Figure 41 à Figure 43), en association avec les conditions météorologiques que nous venons d'évoquer, permettent d'expliquer la formation de l'épisode du dimanche 18/07:

L'épisode a commencé à se mettre en place dès le samedi 17: de fortes concentrations en NO (entre 60 et 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), puis en NO_2 ($> 120 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ont été enregistrées le matin (de 06h00 à 09h00 TU) au sol et à 50m ; ce qui a généré, déjà samedi après-midi, entre 150 et 170 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ d'ozone aux trois altitudes.

Pendant la nuit de samedi à dimanche, la concentration d'ozone diminue (réaction avec le NO pour redonner du NO_2), mais pas autant que la nuit précédente ou la nuit suivante (surtout en altitude), sans doute à cause du faible niveau en NO. Par contre, la concentration en NO_2 est remontée à peu près au même niveau que le matin précédent. La concentration d'ozone, générée par photodissociation du NO_2 , fut donc du même ordre de grandeur que pour la journée de samedi, d'autant plus que l'intensité du vent a diminué aux heures d'ensoleillement maximum. Cette concentration étant venue s'ajouter à celle restée durant la nuit, le niveau d'alerte à la pollution en ozone (concentrations $> 180 \mu\text{g}/\text{m}^3$) a donc été atteint ce jour là.

De plus, d'après des observations réalisées par le Laboratoire de Météorologie Dynamique (LMD) et le Laboratoire National d'Aéronomie (LNA) pendant le programme ESQUIF, les 17 et 18 juillet 1999 (Figure 53 et Figure 54), il apparaît qu'il y a eu un effondrement de la couche limite résiduelle (CLAR) le dimanche 18 au matin, entre 2400m et environ 600m, provoquant une augmentation de la concentration d'ozone à partir des hautes altitudes ce jour là [Fochesatto, 1999].

¹ N.B.: nous n'avons pas de mesures de COV durant cette période.

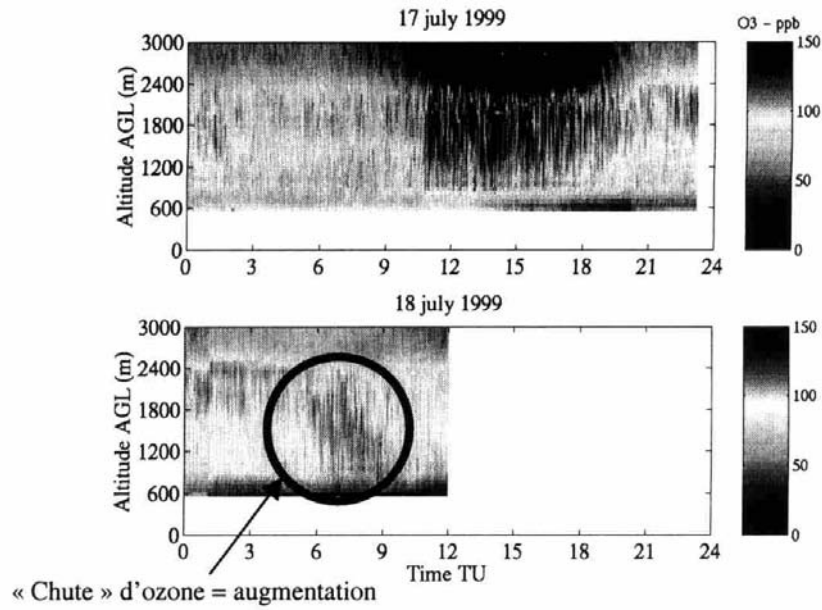


Figure 53 : profils verticaux d'ozone déduit des mesures du LIDAR ALTO les 17 et 18 juillet 1999

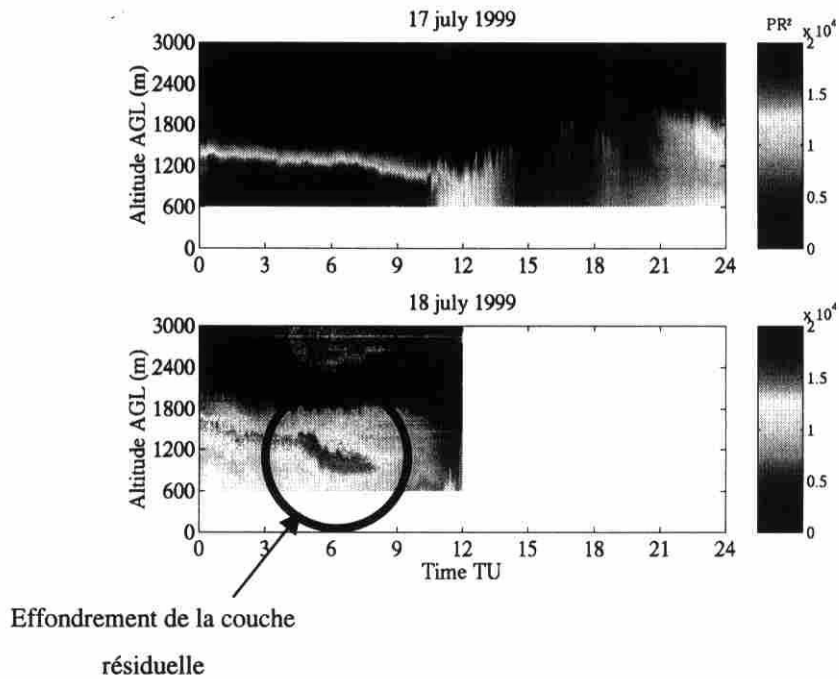


Figure 54 : profils verticaux de rétrodiffusion à 1,064 μ m mesurés par le LNA les 17 et 18 juillet 99

Enfin, la nuit suivante (de dimanche à lundi), la concentration en ozone est redescendue lentement, mais surtout, la concentration en NO₂ est restée stable entre 20 et 40 μ g/m³. Le vent ayant aussi repris de l'intensité, les concentrations en ozone sont redevenues plus basses.

2.5. Conclusion de la campagne de Paris

Cette campagne a permis d'étudier des mesures d'ozone LIDAR/DIAL en air ambiant sur une période 33 heures. L'évaluation des mesures a pu être effectuée jusqu'à 300m d'altitude grâce à une comparaison avec des capteurs fixes.

Une étude statistique des résultats a montré que **les mesures moyennes horaire sont tout à fait comparables, quelle que soit la résolution du LIDAR (200m ou 1km). Pour les mesures ¼ horaire, la comparaison est meilleure avec une distance d'intégration courte.**

La distance sur laquelle sont intégrés les signaux LIDAR pour obtenir une bonne précision de mesure, doivent en effet d'accorder avec l'homogénéité spatiale des concentrations dans l'atmosphère. Sinon, la valeur de la mesure LIDAR n'est plus comparable avec celle d'un capteur placé au milieu de l'intervalle d'intégration. Nous notons même que parfois, cette inhomogénéité peut engendrer de grandes différences entre les deux mesures, même avec une courte distance d'intégration pour le LIDAR.

Le problème de l'interférence des aérosols sur les mesures LIDAR a également été soulevé, et doit faire l'objet d'une attention particulière.

Grâce à certaines données enregistrées dans le cadre du programme ESQUIF et à celles d'AIRPARIF, nous avons analysé les causes de la mise en place de l'épisode d'ozone enregistré le dimanche 18 juillet 1999. L'explication d'une photochimie locale plutôt qu'un phénomène de transport a été retenue. L'épisode s'est mis en place en deux temps: une première journée (samedi 17/07) où les concentrations en ozone ont augmenté fortement, dû à des concentrations élevées en NOx ; une deuxième journée (dimanche 18/07) où le niveau 2 de pollution a été atteint ($180 \mu\text{g.m}^{-3}$, cf. chapitre 1), résultant du fond d'ozone de la journée précédente auquel s'est ajouté de l'ozone provenant des hautes altitudes par effondrement de la couche limite résiduelle, ainsi que celui créé par la photochimie locale favorisée par les conditions anticycloniques de ce jour.

Même s'il s'est avéré que les mesures LIDAR n'étaient pas toujours en parfait accord avec celles des analyseurs ponctuels, elles ont permis de visualiser la structure verticale et horizontale de la concentration d'ozone dans l'atmosphère (2D), ainsi que son évolution temporelle (3D).

3. Conclusion du chapitre

Les deux campagnes que nous avons présentées ne poursuivaient pas exactement les mêmes objectifs, et nous apportent ainsi des conclusions différentes et complémentaires quant aux mesures LIDAR/DIAL en air ambiant.

- L'évaluation effectuée avec l'INERIS valide en effet les mesures effectuées jusqu'à 300m d'altitude, ce qui n'avait pas été possible pour la campagne ELO.
- Lors des deux campagnes, les mesures LIDAR/DIAL ont été effectuées en milieu urbain, au-dessus d'une grande agglomération, et nous ont permis d'observer deux fois la même structure en couche: durant la nuit, en l'absence de rayonnement solaire, l'ozone est détruit par réaction avec le NO, depuis le sol jusqu'à une altitude de quelques centaines de mètres. Au-dessus, une sorte de réservoir d'ozone est observé, où les concentrations sont régulées par les mouvements verticaux ou horizontaux des masses d'air. Lorsque l'ensoleillement est suffisant et que la convection commence (entre 09h00 et midi, heure locale), les deux couches se mélangent et les concentrations s'homogénéisent.
- Enfin, la campagne ELO a montré la nécessité des mesures LIDAR pour la validation d'une modélisation de l'atmosphère, tout en soulignant la complémentarité de ces mesures vis à vis des réseaux de capteurs fixés au sol.

Ces deux campagnes ont en même temps montré de très bons exemples d'intégration de systèmes de mesures LIDAR dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air. Il en existe d'autres, comme par exemple l'aide à la modélisation d'un panache de cheminée en vue d'étudier les retombées de ce dernier sur son environnement proche, ou encore l'étude de l'impact d'une "journée sans voiture" dans une grande agglomération ...

4. Références

- Abramowitz M. and I. A. Stegun, Handbook of mathematical functions , (Dover, New York, 1964).
- Dagnielie P., *Statistique théorique et appliquée, Tome2: Interférence statistique à 1 et à 2 dimension* , (Ed. De Boeck & Larcier S.A., 1998).
- Eisele, Schell, Sladkovic and Trickl, *Journal of Atmospheric Science*, 56, pp.319-330 (1999).
- Fochesatto J., *Importance de la couche limite atmosphérique pour la qualité de l'air: étude de la transition nocturne-diurne et de la réponse aux forçages météorologiques de moyennes et grandes échelles, thèse de Physique, Univ. P. & M. Curie / Ecole Polytechnique (LMD) , Palaiseau -n°40-99, (1999)*
- Frejafon E., *Spectroscopie optique et mesure par LIDAR d'aérosols atmosphériques, thèse de Physique, Univ. C. Bernard Lyon 1 -n°40-99, (1999)*
- Frejafon E., J. Kasparian, P. Rambaldi, B. Vezin, J. Yu and J. P. Wolf, "Three dimensional analysis of urban aerosols by use of a combined LIDAR, scanning electron microscopy and X-ray microanalysis", *App.Opt.*, 37, (12), pp.2231-2237 (1998).
- Frejafon E. et al., *Evaluation of a photochemical model by use of LIDAR technique, (Proceeding : 2000)*
- Gery M.W., G.Z. Whitten and J.P. Killus, "Development and testing of the CBM-IV for urban and regional modelling", *rapport US Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, North Carolina by Systems Applications International - SYSAPP-88/002, San Rafael, California (1988)*
- Godet Y., A. Thomasson, M. Nominé and T. Ménard, "Etudes relatives aux analyseurs à long parcours optiques: LIDAR", *rapport INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques) - Loi sur l'Air - Convention13/98, Verneuil-en-Hallate (1999)*
- Kasparian J. et al., "Characterization of urban aerosols using SEM-microscopy, X-ray analysis and Lidar measurements", *Atm.Env.*, 32, (17), pp.2957-2967 (1998).
- Klett J. D., "Stable analytical inversion solution for processing lidar returns", *App.Opt.*, 20, pp.211-220 (1981).
- Klett J. D., "Lidar inversion with variable backscatter/extinction ratio", *App.Opt.*, 24, pp.1638-1643 (1985).
- Measures R.M., *Laser Remote Sensing* , (Krieger publishing company, Malabar, Florida, 1992).
- Ménard T. et al., *Campagne de mesure de l'ozone a l'aide d'un LIDAR, (Proceeding : First International Symposium "L'Air de nos villes: l'affaire de tous", Paris 2000)*
- Morris R.E. and T.C. Myers, "User's guide for the Urban Airshed Model - vol. 1: User's manual for UAM (CBM-IV)", *rapport US Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, North Carolina - EPA-450/4-90-007a, San Rafael, California (1990)*
- Oke, *Boundary layer climates* , (University Press, Cambridge, 1978).
- Pajot K., *Evaluation d'un modèle de pollution photochimique sur la région lyonnaise et mise en oeuvre de scénarii de variation des émissions, thèse de Chimie-Physique, Université Paris 7 - UFR de Chimie (2000)*
- Pajot K., O. Duclaux and P. Valette, *Application d'un système de modélisation photochimique sur un épisode d'ozone dans la région de Lyon, (Proceeding : Congrès CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique) : La pollution photochimique par l'ozone, Paris 1999)*
- Stohl et al., *Atmospheric Environment*, 34, pp.1323-1354 (2000).
- Stull R.B., *An introduction to Boundary Layer Meteorology* , (Academic Publisher, 1988).

Thomasson A. et al., Study of ozone smog episodes by LIDAR 3D measurements in Lyon and Paris during summer 1999, (Proceeding : ILRC, Vichy IPSL, 2000)

Thomasson A., M. Nominé and T. Ménard, "Stratégie d'intégration de mesures LIDAR dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air", rapport INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques) - BCRD Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement - Convention 99-106, Verneuil-en-Hallate (2000)

Thomasson A. and J.P. Wolf, LIDAR et techniques optiques utilisées pour l'étude de la pollution urbaine, (Proceeding : Atelier Expérimentation et Instrumentation INSU Météo-France, Toulouse 1999)

Conclusion Générale

Le travail effectué durant cette thèse et que nous avons rapporté ici constitue une preuve de la richesse des résultats qu'il est possible d'obtenir à partir d'une collaboration entre une équipe de recherche universitaire comme le LASIM, un institut national tel que l'INERIS et une agence gouvernementale comme l'ADEME.

Ainsi, nous avons pu évaluer pour la première fois les performances et les caractéristiques d'un LIDAR selon des normes françaises et européennes, comme le sont déjà depuis plusieurs années les autres capteurs ponctuels utilisés pour l'analyse de la qualité de l'air. Nous avons pour cela utilisé une méthode originale basée sur des cellules de calibrage de longueur réduite et intégrées au système LIDAR. Même si certains résultats restent à confirmer ou à compléter, il a été possible durant cette étude de déterminer avec précision plusieurs paramètres caractérisant le LIDAR, et communs aux autres instruments à long trajet optique : la bonne linéarité, la reproductibilité, les limites de quantification et de détection, la portée ou encore les interférences entre polluants. Ce travail est essentiel pour évaluer l'appareil avec des gaz de référence et de concentrations connues, et pouvoir intégrer le LIDAR dans un réseau national de surveillance de la qualité de l'air.

Les deux campagnes de mesures LIDAR dont nous avons présenté les résultats sont également le fruit de collaborations entre différents acteurs travaillant à la compréhension des phénomènes de pollution, depuis l'Université jusqu'au Ministère, en passant par les industriels. Les résultats obtenus ont permis non seulement de valider les mesures LIDAR en air ambiant en comparaison avec des mesures d'analyseurs classiques, mais également de participer au calage d'un modèle atmosphérique déterministe tridimensionnel. Ces deux campagnes, qui ont eu lieu dans les deux plus grandes agglomérations françaises (Lyon et Paris), ont mis en évidence grâce aux mesures LIDAR, la dynamique spatio-temporelle de l'ozone, avec des cartographies 2D en continu sur plusieurs jours, montrant la formation diurne et la destruction nocturne de l'ozone, mais également la dynamique verticale entre les différentes couches atmosphériques. Et pour la première fois, les résultats LIDAR ont pu être validés jusqu'à une altitude de 300m sur une longue période. Ces travaux ont permis de confirmer l'intérêt du LIDAR dans la modélisation de l'atmosphère et de ses polluants, dans la compréhension des phénomènes atmosphériques, et donc dans la prévision d'épisodes de pollution.

La partie plus fondamentale présentée dans ce rapport de thèse a concerné l'étude des suies de taille nanométrique issues de la combustion du diesel, que l'on peut retrouver parmi les particules en suspension dans l'air, et qui touchent donc un domaine important lié à l'environnement et à la qualité de l'air. L'état de l'art des connaissances vis-à-vis des propriétés optiques de ces particules aussi bien que de leur formation et de leur croissance n'est pas trop avancé à l'heure actuelle, et c'est pourquoi les résultats présentés peuvent paraître moins impressionnants. Néanmoins, nous avons pu tester un

dispositif expérimental et évaluer des paramètres importants pour peut-être permettre une future détection optique de ces très fines particules par LIDAR.

En conclusion, ce travail de thèse a montré d'excellents résultats obtenus à partir de différentes méthodes d'évaluation et de calibration du LIDAR en air ambiant, confirmant que ce dernier est un outil essentiel dans la compréhension des phénomènes de pollution atmosphérique et dans leur modélisation, mais en complémentarité avec les réseaux de capteurs fixes permettant de sonder une zone plus étendue au niveau du sol. Ce travail a également permis de regrouper plusieurs aspects du LIDAR dans un document de synthèse, depuis la recherche fondamentale vers un domaine d'application pouvant intéresser le gouvernement ou des industriels, à l'image de la collaboration dont il est le fruit.

ANNEXES

Afin de compléter ce document pour sa dernière édition, nous ajoutons en annexe deux articles publiés après la rédaction de cette thèse.

Le lecteur y trouvera des précisions concernant la campagne de mesure réalisée à Lyon, ainsi que des corrections apportées après la thèse aux résultats obtenus à Paris.



3D-air quality model evaluation using the Lidar technique

O. Duclaux^a, E. Frejafon^{b,1}, H. Schmidt^c, A. Thomasson^{d,2}, D. Mondelain^d,
J. Yu^d, C. Guillaumond^e, C. Puel^e, F. Savoie^f, P. Ritter^b, J.P. Boch^e, J.P. Wolf^{d,*}

^aExp'Air, 39 rue E. Bouchet, F-26600 Tain L'hermitage, France

^bDirection Écologie Urbaine—Ville de LYON, 60 rue de Sèze, F-69006 Lyon, France

^cLaboratoire de Météorologie Dynamique, Ecole Polytechnique F-91128 Palaiseau, France

^dUniversité Claude Bernard Lyon 1, LASIM (UMR CNRS 5579), 43 Bd. du 11 Novembre 1918, F-69622 Villeurbanne, France

^eCentre de Recherche Total Fina Elf, F-69360 Solaize, France

^fADEME, 10 r. Emeraude, F-69006 Lyon, France

Received 11 February 2002; received in revised form 13 June 2002; accepted 19 June 2002

Abstract

This paper reports on a model investigation of a particular episode of tropospheric ozone formation in the city of Lyon, France. A large-scale measurement campaign involving ground-based analyzers, sampling, Sodars and Lidars has been used to validate the model results. Based on validated meteorological data and primary pollutant concentrations, the numerical model has been run to obtain 3D ozone concentration profiles during the whole campaign (22–25 June 1999). The results are compared to the ozone Lidar vertical profiles. Good agreement between Lidar data and model predictions is first obtained on 22 June (but not on the following days). On 23 and 24 June, ozone concentrations are significantly underestimated by the model. The ozone Lidar measurements allowed identifying large import processes from high altitudes that explain the difference. In a second model simulation, these imports are taken into account as new boundary conditions. This yielded good agreement between the experimental data and the predicted ozone concentrations over the whole period. The evidence of high altitude ozone intrusion is confirmed by back-trajectories calculations.

© 2002 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Keywords: LIDAR; Photochemistry; Model evaluation; Ozone; Aerosol

1. Introduction

The application of a three-dimensional (3D) numerical grid model that incorporates meteorology, chemistry and emissions based on real ambient conditions is required to understand the relationship between photochemical ozone and its precursor emissions of NO_x and volatile organic compounds (VOC). However, the

numerous input parameters (meteorology, emissions, boundary conditions, etc.) are shown to require rigorous validation in order to avoid subsequent misinterpretation.

To date, most of validation procedures for 3D numerical air quality models were unfortunately based only on comparison with ground-based monitors, whose data are highly dependent on their location and essentially restricted to ground level. Vertical profiles, which are essential to validate the codes, are usually provided by local snapshots from aircrafts and sondes. Moreover, these techniques are not representative of spatial scales typical of such models (numerical grid cells are usually of the order of a few km²). Therefore, the Lidar (Light Detection and Ranging) technique, which

*Corresponding author. Fax: +33-472-43-15-07.

E-mail address: wolf@lasim.univ-lyon1.fr (J.P. Wolf).

¹Present address: INERIS, Parc Alata, BP 2, F-60550 Verneuil-en-Halatte, France.

²Present address: COPARLY, r. Frères Lumière, F-69120 Vaulx-en-Velin, France.

can provide 3D profiles of pollutant concentrations at high temporal resolution and over large distances, is a unique tool to validate numerical models. For example, Lidar data can be horizontally averaged over the grid cell size and provide high-resolution vertical profiles that are directly comparable to the models outputs. Very few studies (Beniston et al., 1990; Fiorani et al., 1997), however, have been reported on Lidar validation of 3D-numerical models so far, due to the lack of reliable Lidar mapping over long periods (several days).

In this paper, we demonstrate the unique potential of continuous Lidar mapping to validate 3D-photochemical models. Lidar measurements have been able, in this framework, to detect model deficiencies and identify that they originated from long distance transport of ozone-rich air masses from high elevations. More precisely, modeling of an ozone episode in June 1999 in Lyon has been performed using the photochemical model UAM-V (Urban Airshed Model; Morris et al., 1990) and its inputs. The episode is described in detail by an intensive campaign of measurements, called ELO (Etude Lyonnaise de l'Ozone). During the campaign a large set of data has been collected, through a collaboration between COPARLY³ and the City of Lyon (air quality network, ozone Lidar, Sodar and meteorological data), the Total Fina Elf Research Center (photochemical model, emission inventory, VOC analysis), LASIM⁴ (aerosol Lidar) and Meteo France (meteorological data, radiosondes, Sodar). After comparison of the model outputs with ground-based analyzers, Lidar measurements have been used to validate both the results of the meteorological model (dynamics of the Planetary Boundary Layer—PBL—height) and the ozone outputs. The Lidar measurements of ozone concentrations at high altitude could be used to correct the boundary conditions of the model and identify the origin of the discrepancies between model and observational data.

2. 3D-Deterministic model description

The 3D photochemical model used in this study is a composite of a series of different codes (Fig. 1). Basically, simulations of the ozone distribution during the episode have been performed with the UAM-V, using meteorological SAIMM (SAI-Mesoscale Model) simulations, boundary conditions extracted from the Chimere continental model (Menut et al., 1999; Schmidt et al., 2001), and emission inventories calculated by Emission Manager (Aria, 1997).

³Comité pour le contrôle de la Pollution Atmosphérique dans le Rhône et la région Lyonnaise.

⁴Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire.

2.1. Photochemical model: UAM-V

UAM-V is a photochemical 3D-grid model designed to calculate the concentrations of both inert and chemically active pollutants by simulating the related physical and chemical processes in the atmosphere. The basis of the model is the atmospheric diffusion (or species continuity) equation, in which all of the relevant emissions, transport, diffusion, chemical reactions, and removal processes are taken into account. UAM-V 1.15 uses the last updates in Carbon Bond (CB-IV) gas-phase mechanism (Gery et al., 1988).

The simulated area is a 208 km × 208 km (with basic cell of 4 × 4 km²) square centered on the City of Lyon. The modeled domain (Fig. 2(1)) includes complex topography, with high mountains (i.e., the Alps) at the eastern limit and lower mountains (i.e., the Massif Central) at the western border. On vertical scale, 11 layers are used from the ground to 2000 m above ground level (agl). The temporal resolution of this model is 1 h.

2.2. Emission inventory model

As part of a common research program, a group of French motor manufacturers, oil industries and research institutes compiled an emissions inventory for the main emission sources in the Lyon area. The emissions inventory model (Emission Manager) computes the density of pollutants emitted by each source as a function of space and time in the simulated area, and integrates these fluxes in the grid cells.

Because transportation has a major role in urban areas (70% of NO_x and 50% of VOC), particular attention is devoted to quantifying traffic emissions.

- In the center of the domain (30 km × 30 km around Lyon), emissions due to transportation are simulated using a traffic flow model (more than 8000 road segments including hourly information on the number of vehicles and average speeds). The associated pollutant emissions are computed with the Copert II formulae (Copert II, 1997).
- For transportation outside the city center, annually estimated data from Citepa (Fontelle et al., 1997) are used.

Other anthropogenic emissions, such as industry or waste treatment, are taken into account by extrapolating annual quantities from PRQA⁵ (Pajot, 2000). The method used to create inventories of soil NO emissions from microbial process is based on soil temperature and land use class (Stohl et al., 1996). The annual biogenic emission rates are taken from a recent study reported by Luchetta (1999).

⁵Plans Régionaux de Qualité de l'Air.

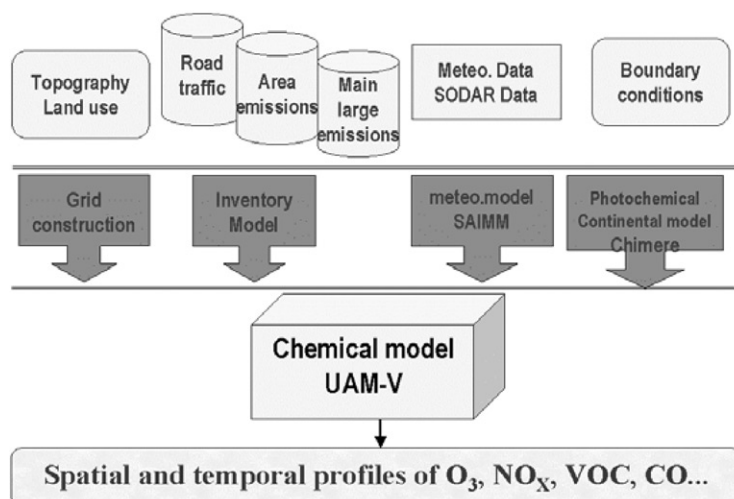


Fig. 1. Modular structure of the 3D air quality model.

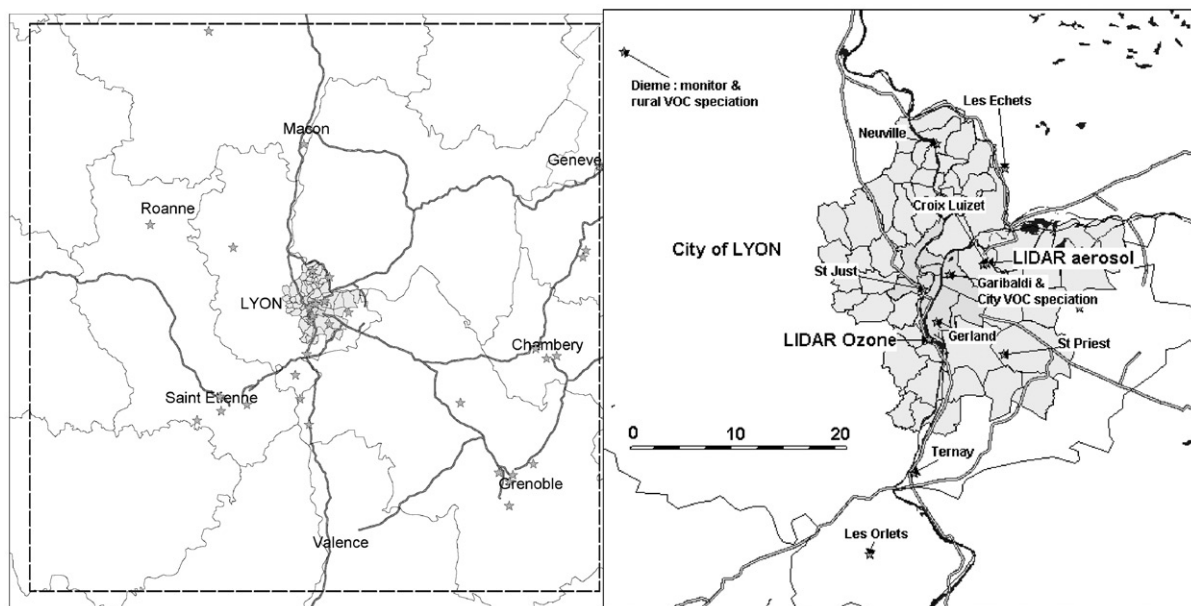


Fig. 2. (1) Model domain with O₃ ground-based monitors. (2) Location of the Lidars, VOC samplers, mobile laboratory and ground-based O₃ monitors in the Lyon area.

For each day of the campaign, a specific emissions file is calculated according to day-to-day temperature and traffic variations.

For each type of emitter classified by the European SNAP⁶ nomenclature, emissions are splitted in the different chemical species (NO_x, NMHC, SO₂, CO, etc.). For each SNAP category, a GENEMIS (Generation of European Emission Data) (Reis et al., 2000)

⁶Selected Nomenclature for Air Pollution.

specific profile is applied to distribute NMHC (Non-Methane Hydrocarbons) data to the disaggregated chemical species. Finally, this allocation is converted in model species, like CB-IV groups for UAM.

2.3. Meteorological model SAIMM

The collected meteorological data (sodar, radiosounding, ground-based stations) as well as outputs from the Météo-France's model Arpege (grid resolution 0.5°)

have been used to perform meteorological simulations with SAIMM (ICF; Kaiser, 1995). It generates gridded fields of the horizontal and vertical wind components, potential temperature, specific humidity and PBL heights, that can be related to mixing heights, with a temporal resolution of 1 h.

2.4. Boundary conditions

Ozone can be transported over several hundred kilometers. Due to the limited modeled area, the concentrations in the domain not only depend on local emissions, but also on air quality conditions external to the domain (Lentz et al., 1999). Experimental values are not available with sufficient spatial and temporal resolution to specify boundary conditions. This implies that larger scale numerical models are required to impose the appropriate boundary conditions.

For the ELO campaign, the UAM-V boundary conditions have been extracted from the Continental Chimere model, a photochemical model that uses Modèle d'Etude Lagrangienne de la Chimie de l'Ozone à l'échelle Régionale (Melchior) (Lattuat, 1997) as gas-phase mechanism. It covers Europe, with horizontal resolutions of $0.5^\circ \times 0.5^\circ$. On the vertical scale Chimere considers five layers from the ground to 3000 m altitude. The boundary concentrations used in UAM-V are re-actualized every hour with Chimere's outputs after conversion of the chemical species into the CB-IV format.

2.5. Back-trajectories studies: FLEXTRA

At a later stage, it was ascertained from the experimental observations (Lidar profiles, see Section 7) that long distance transport occurred, which was not taken into account by Chimere. In order to identify the origin of these air masses penetrating the UAM-V model domain, the back-trajectory computing code FLEXTRA (Stohl and Seibert, 1998) has been used. This model has been run with data from the European Center for Medium Range Weather Forecasts (ECMWF). The ECMWF data have horizontal resolution of 1° and time resolution of 3 h. The large-scale computed domain is 40°W – 25°E , 30 – 70°N .

3. Lidar and DIAL Techniques

Air quality networks invariably use devices that only provide spot measurements at the ground level. Three-dimensional information, reflecting the dynamic character of pollution, has long been lacking. These considerations have contributed to the development of the Lidar technique. Lidars allow selective measurements of pollutant concentration over several kilometers

range resolved like a Radar (Radiowaves Detection And Ranging). They provide 2D- or 3D-maps of concentrations as a function of time by scanning the field of investigation sequentially, showing propagation, spread and chemical evolution of the emitted pollution (Frejafon et al., 1998b; Weidauer et al., 1996).

In order to retrieve the concentration profiles of a specific gaseous pollutant the technique called Differential Absorption Lidar (DIAL) is applied. This technique, based on the comparison of Lidar signals at two specific wavelengths (one selectively absorbed by the pollutant, the other as a reference), has been extensively described (Wolf, 2000). The DIAL system, which measured ozone in the ELO campaign and which is part of the COPARLY network, is a Lidar 510M model, manufactured by Elight Laser Systems. This mobile (van-integrated) all-solid-state DIAL system provides concentration maps of O_3 , SO_2 , NO_2 , Benzene and Toluene on a sequential basis (Frejafon et al., 1998a).

The manufacturer specifies (according to the VDI-DIN 3210 standard) a detection limit of $2 \mu\text{g m}^{-3}$ (for 1 km integration length, 15 min integration time) and a maximum measurement distance of 2500 m. Evaluations of the system at INERIS⁷ yielded slightly higher detection limits (4 – $6 \mu\text{g m}^{-3}$) but longer maximum range (3500 m). Moreover, ozone concentration measurements by DIAL technique need to be corrected to account for the presence of aerosols. It has been shown (Thomasson et al., 2002) that in stable and reasonably clear conditions, first-order constant Rayleigh–Mie corrections on ozone concentrations are sufficient to obtain very satisfactory results. In atmospheric conditions exhibiting strong aerosol gradients, however, this is no longer the case.

The aerosol Lidar, developed at LASIM, uses the elastic backscatter Lidar technology at a single wavelength of 399 nm. It has been used in former campaigns to measure quantitative aerosol concentrations with complementary data, such as SEM-microscopy and X-ray analysis from impacted filters (Kasparian et al., 1998). The same methodology is applied here to invert the data. Similar size distributions and composition as the ones found previously (Frejafon et al., 1998b) have been observed during ELO.

4. Description of the photochemical evaluation campaign

The ELO campaign took place between 21 and 24 June 1999. A large set of data has been made available (Fig. 2(1) and (2)) including network sensors, ozone and aerosol Lidars, Sodars (Remtech, model PA2),

⁷Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques.

Table 1
Evolution and location of hourly maximal ozone concentration and maximal temperature measured at ground level.

June 1999	Max. O ₃ concentration (µg m ⁻³)	Max. temperature (°C)	[O ₃] _{max} Location	Number of monitors with [O ₃]180 µg m ⁻³	Total number of hours over public information threshold
22	121	19	Dième	0	0
23	170	23	Les Orlets	0	0
24	180	26	Les Orlets	1	2
25	220	30	Dième	8	9

meteorological data but also emission inventory and chemical speciation of VOCs.

This intensive campaign took place during an ozone accumulation episode, which reached the public information level (hourly mean ozone concentration above 180 µg m⁻³ (Directive EC 92/72)). Table 1 displays the measured maximal (hourly) ozone concentrations and the number of network monitors (Environnement SA model O₃41M and TEI model 49C) that reached the public information threshold.

Ground-based measurements show that an increase of air temperature is associated with an increase of ozone concentrations. The main reasons of this correlation are the temperature dependence of chemical reaction rates and the increase with temperature of pollutant emissions like biogenic VOCs (Vogel et al., 1995). Moreover, high-temperature episodes are connected with anticyclonic circulation systems, with low wind speeds, clear skies, and stable air masses leading to accumulation of airborne pollutants.

4.1. Chronological description of atmospheric conditions

The total nebulosity was mainly less than 5 octa, which corresponds to an unclouded atmosphere. Fig. 3 displays the ground level ozone concentration over the whole domain from 22 to 25 June.

The general evolution during the campaign of meteorological conditions and ozone concentrations at ground level can be summarized as follows:

22 June. Strong North wind dominates at high altitude (40 m s⁻¹ at 5000 m agl). At the ground, average wind speed is 6 m s⁻¹ during the day, and temperature maximum remains around 19°C. The official beginning of the campaign is 22 June, but the photochemical modeling run was initialized a day before. For this day, ozone concentrations are low within the whole domain, with a maximum value (120 µg m⁻³) observed at Dième, which is in the countryside, 45 km N–W from the city.

23 June. Progressive decrease of high altitude wind speed (20 m s⁻¹ at 0000 UTC, and 10 m s⁻¹ at 1200 UTC for 5000 m agl). Nighttime ground level winds are about 10 m s⁻¹ down to 2 to 4 m s⁻¹ during the day. According

to low wind speed and temperature increase (max. 23°C), an ozone plume develops to the south of Lyon, and slowly propagates further towards the south. Maximal registered ozone concentration (170 µg m⁻³) is thus at Les Orlets along the Rhône River, 25 km South.

24 June. North wind further slows down (2–4 m s⁻¹). Temperatures continue to rise (max. 26°C). The ozone city plume concentrates and partially exits the modeled domain. Maximum concentration is observed again at Les Orlets (180 µg m⁻³). During the night of 24–25 June, the wind direction veers from North to South, thereby redirecting the plume from the former day towards the city center of Lyon. Unfortunately, the size of the modeled domain is such that all information related to the evolution of this plume cannot be retained.

25 June. Wind direction remains South all day in the Rhône valley. Wind speeds are weak in the morning (2 m s⁻¹). The combination of the ozone production from the former days and unfavorable meteorological conditions (30°C) lead to very high concentrations in Lyon.

5. Model evaluation results

5.1. Comparison of the modeled PBL height and aerosol Lidar measurements

The height of the atmospheric boundary layer is a fundamental parameter that characterizes the structure of the lower troposphere (Stull, 1998). It also critically influences the spread and transport of pollutants. When the atmosphere is unstable, fine particles tend to rise within the boundary layer. This usually results in a clear variation of the particle concentration at an altitude representative of the top of the PBL (Seibert et al., 2000). The Lidar technique allows to obtain vertical profiles of the concentration of fine particles, and thus to determine altitudes where this concentration may exhibit strong gradients, as for example the top of the PBL.

Aerosol Lidar measurements have been carried out at the University Lyon 1 in Villeurbanne on 23 and 24

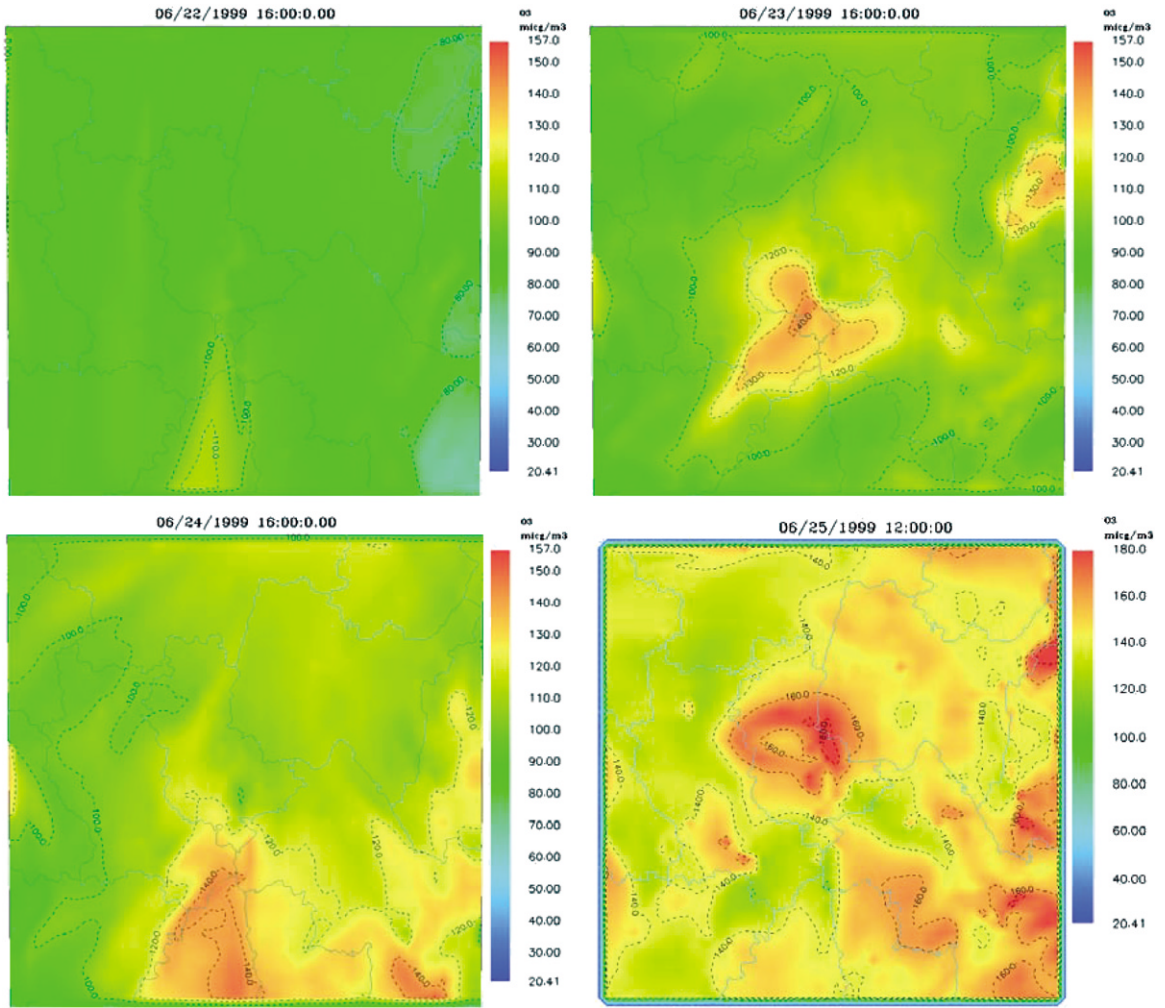


Fig. 3. Calculated ozone concentrations at ground level from 22 to 25 June 1999 ($208 \times 208 \text{ km}^2$ domain centered on Lyon city).

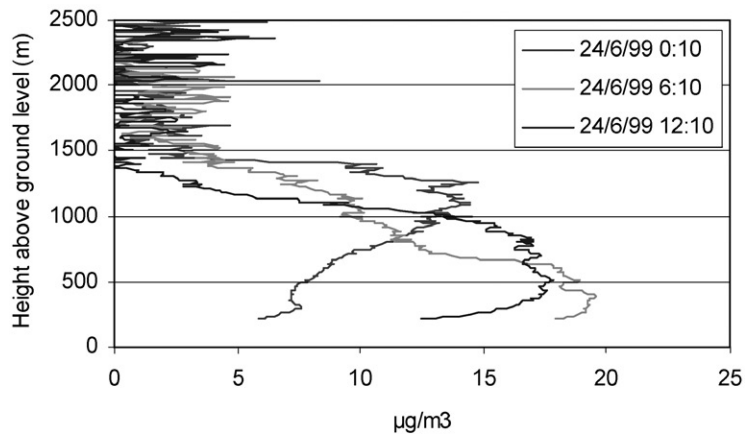


Fig. 4. Aerosol profiles measured by Lidar on 24 June.

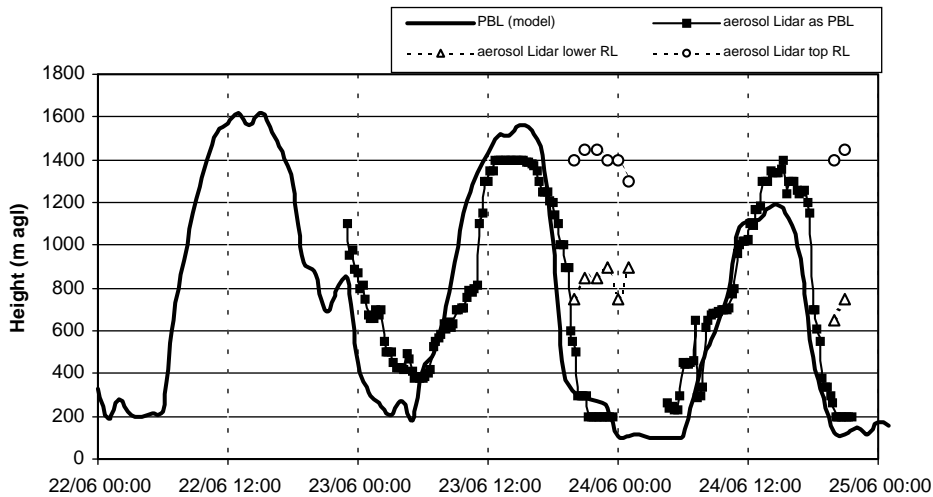


Fig. 5. Comparison of the modeled PBL height and aerosol Lidar measurements.

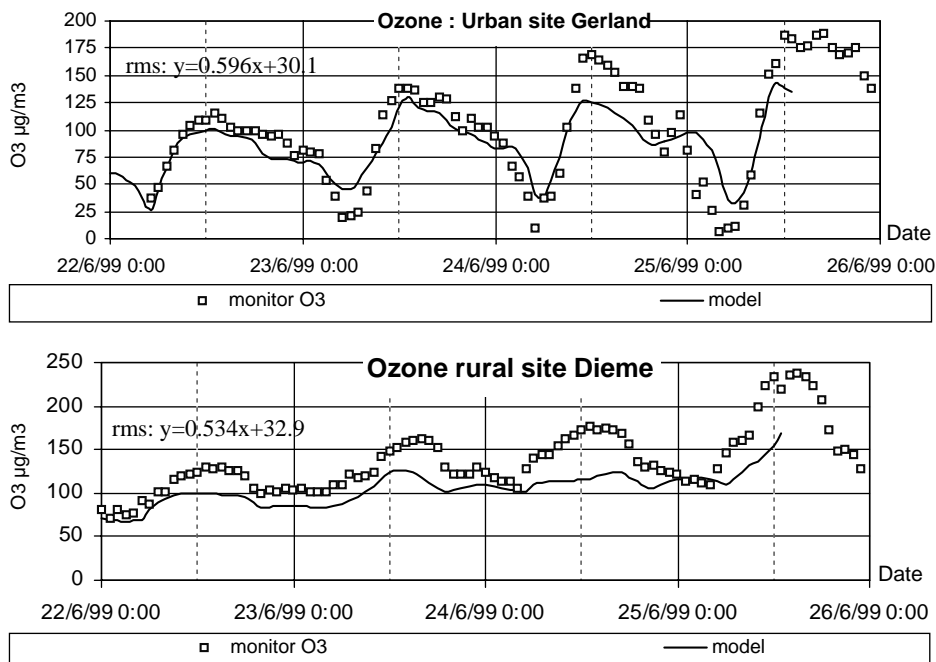


Fig. 6. Ozone simulated and measured by ground-based analyzers at Gerland and at Dième from 22 to 25 June.

June. Fig. 4 shows an example of the evolution of vertical aerosol profiles on 24 June (only above 250 m due to the geometric compression of our Lidar setup which is not yet corrected). During the night (Fig. 4, 24 June 1999 0010), Lidar measurements indicate weak aerosol content from 250 to 750 m, and a clear increase from 750 to 1250 m that corresponds to a residual layer, with concentrations higher than $10 \mu\text{g m}^{-3}$. During the

day the PBL height rises from a few hundred meters to 1.5 km, as convection processes take place.

Fig. 5 shows the comparison between the time evolution of the PBL height calculated by the SAIMM model and deduced from the aerosol Lidar profiles. During the day, the PBL dynamics calculated with the SAIMM model are in good agreement with the aerosol Lidar measurements. Some differences are observed for

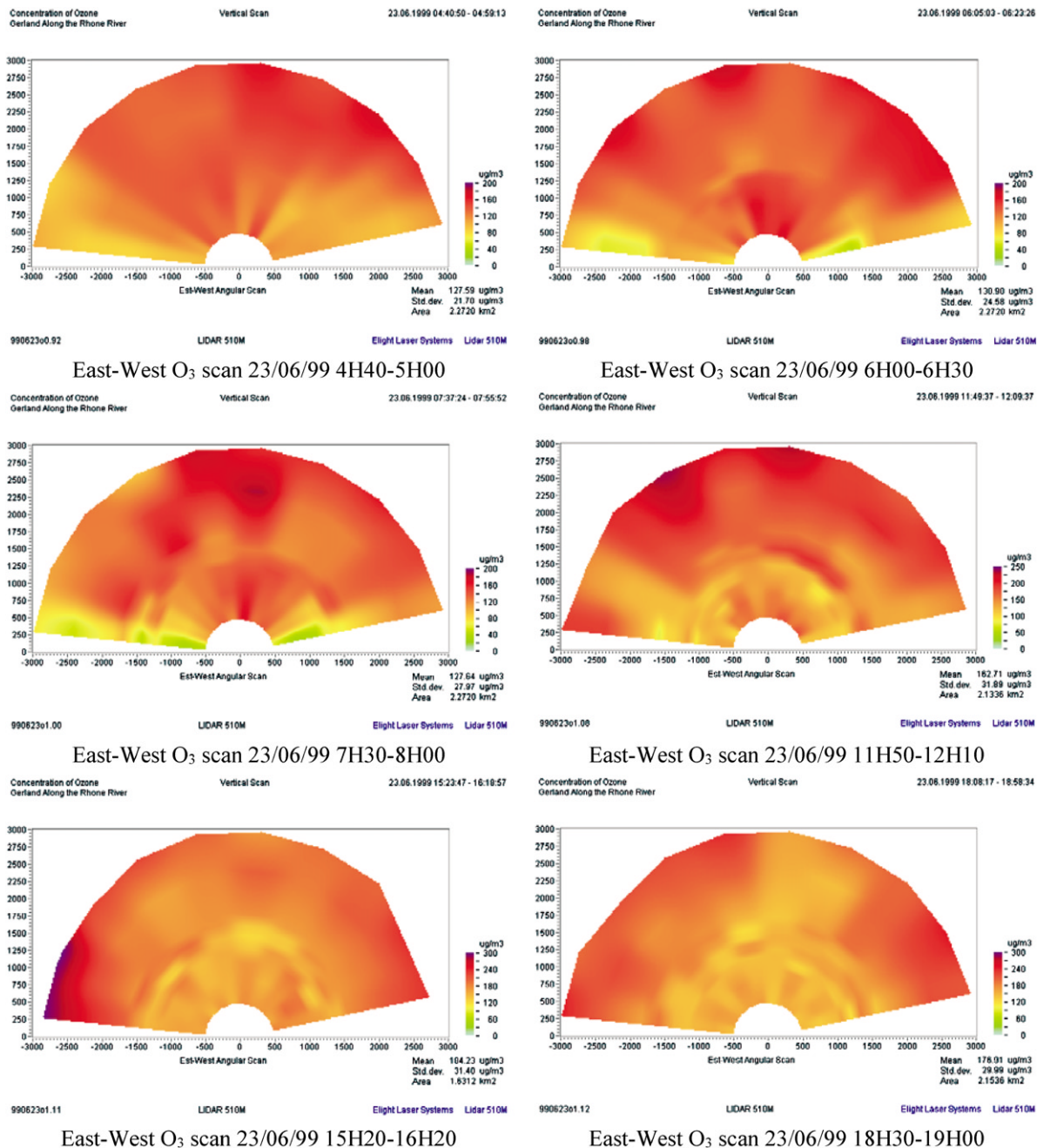


Fig. 7. Lidar 2D mappings of ozone concentration on 23 June.

the maximum altitudes. Overestimation of hundred meters on 23 June can be correlated with the presence of a dry air layer (see Section 7) while an underestimation (200m) is found on 24 June. This can be explained by the fact that the most energetic convective plumes penetrate into the stable or inversion layer, and thereby transport aerosols up to levels higher than the

mean height of the inversion or the base of the stable layer.

The nights of 23–24 and 24–25 June are both characterized by an increase of aerosols concentration well above the top of the assigned PBL, yielding a second, higher altitude step in the aerosol profiles. This is characteristic of a convective residual layer (RL). The

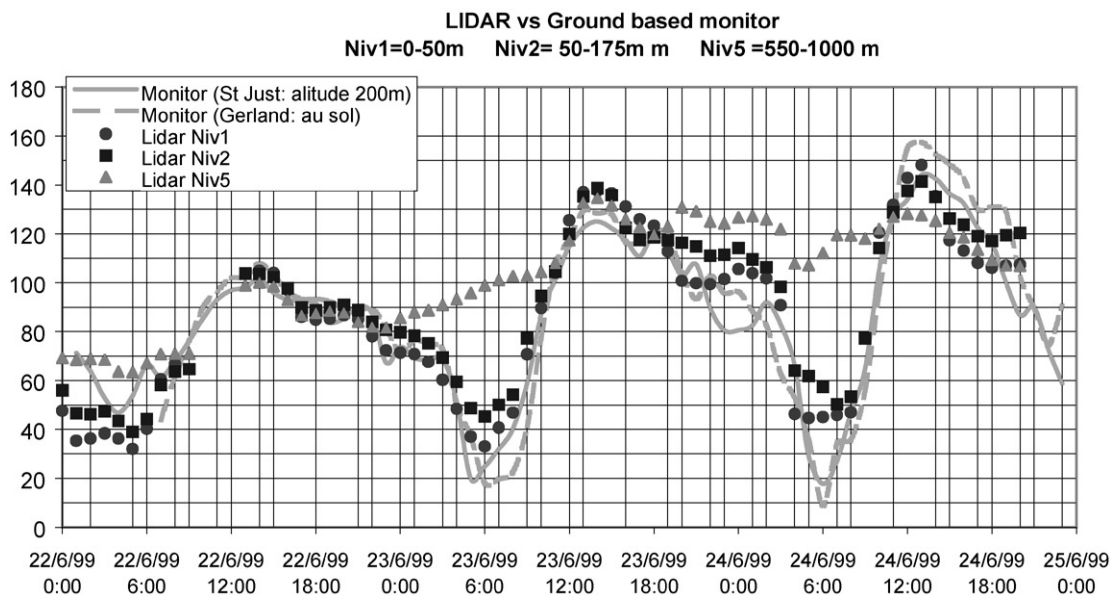


Fig. 8. Comparison between the ozone Lidar data at different altitudes and ground-based monitors.

lower (triangle) and upper (circle) limits of this residual layer, deduced from the aerosol Lidar measurements, are also displayed in Fig. 5.

5.2. Comparison of modeled pollutants (NO_x , VOC and ozone) and ground-based spot measurements

The first validation step of the photochemical model was to compare precursors (NO_x , VOCs) concentrations with ground-based data from the COPARLY network. In most cases, the simulated concentrations agree well with the sensor data. Some differences are observed, mainly due to site-specific conditions of the sensors, which are not capable of being representative of the whole grid cell. Sensitivity tests have, however, been performed and the observed differences do not induce major variations in the final ozone concentration. The detailed analysis of all NO_x and VOCs numerical results (Puel, 2001) is beyond the scope of this article.

After overall comparison between measured and simulated data for all the O_3 stations (and for the entire period) it was found that the regression estimator R^2 is 0.78 and the residual standard error $14 \mu\text{g m}^{-3}$. In general, the model underestimates the maximum concentrations (above $160 \mu\text{g m}^{-3}$), while during the nights (low ozone values), the model tends to over-estimate ozone values. In order to address this behavior more precisely, two stations, Gerland and Dième, are shown as an example. Gerland (200 m agl) is located in the Lyon City center close to the O_3 Lidar while Dième is a rural station (700 m above agl, 30 km northeast of Lyon) in a remote area, which also reflects the imports towards

Lyon from 22 to 24 June under north-westerly wind conditions.

Ozone simulations are in good agreement with the observed data at Gerland on 22 and 23 June (Fig. 6) (rms: $y = 0.697x + 20.8$). The nighttime differences are linked to an underestimation of the traffic related NO concentration. In contrast, at Dième, ozone is underestimated by the model by some $25 \mu\text{g m}^{-3}$ (rms: $y = 0.643x + 19.9$).

On 24 and 25 June, simulated and measured data diverge both at Gerland (rms: $y = 0.391x + 49.7$) and Dième (rms: $y = 0.363x + 62.3$). The discrepancies related to the lowest and the highest ozone values displayed in Fig. 6 originate from these 2 days. Ozone-Lidar mappings (Section 7) will enable an assessment of the reasons for this divergence.

6. Ozone DIAL-Lidar results

6.1. Continuous ozone Lidar mapping

The ozone-Lidar measurements have been carried out close to the Gerland network station. Due to the meteorological conditions associated with northerly and southerly winds, it was decided to perform 2D-mappings in the east–west vertical plane.

Lidar mappings have been continuously carried out from 21 June, 1000 UTC to 24 June, 1900 UTC. Each vertical 2D-map is made of 10 Lidar measurements at different elevation angles. The maximum distance is limited by the ozone concentration itself, since high

concentrations attenuate the beam. Fig. 7 displays some examples of angular scans that were made on 23 June.

The first map in Fig. 7 shows a rather homogeneous atmosphere during the night. A weak ozone consumption is observed over the motorway (situated at around 1600 m in west direction). This correlates well with the network NO values on the motorway (e.g. ozone consumption by NO generating NO₂), which shows that around 0500 UTC the traffic begins to increase.

The ozone consumption within the lower atmospheric layer (0–250 m) intensifies from 0600 UTC to 1000 UTC, according to the increase in traffic. The lowest ozone concentration regions correspond to those where major roads are located. Above the ground level

layer, higher and quasi-steady-state concentrations are observed.

Steep ozone vertical gradients disappear as soon as convection and solar radiation come into play, clearly shown around noon. On this 2D map, however, a very local consumption over the speedway is still visible. It then disappears in the afternoon leading to a high and homogenous ozone concentration all over the E–W vertical plane.

In the late afternoon (last map of Fig. 7), the ozone concentration remains homogenous, and the average value begins its downward trend.

From the successive 2D-maps, vertical ozone profiles can be computed by horizontally averaging the concentrations. These averaged vertical profiles are very

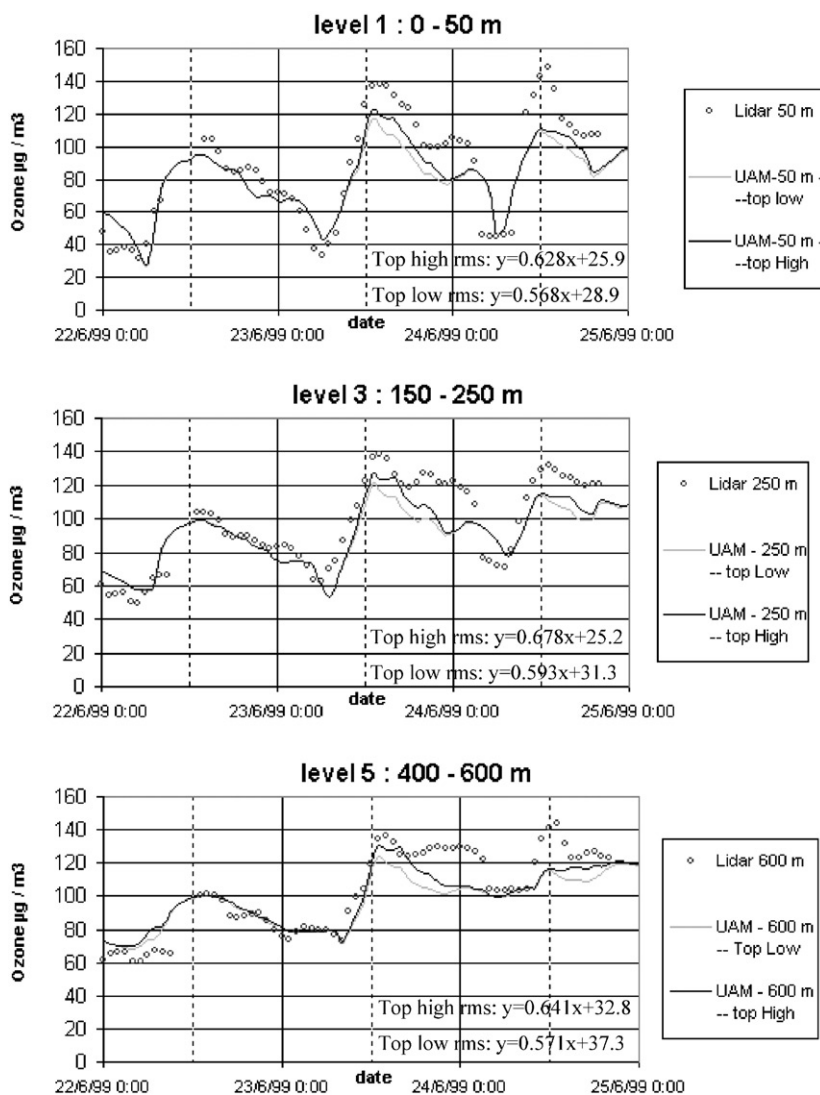


Fig. 9. Comparison between Lidar measurements and UAM-V results at different altitudes.

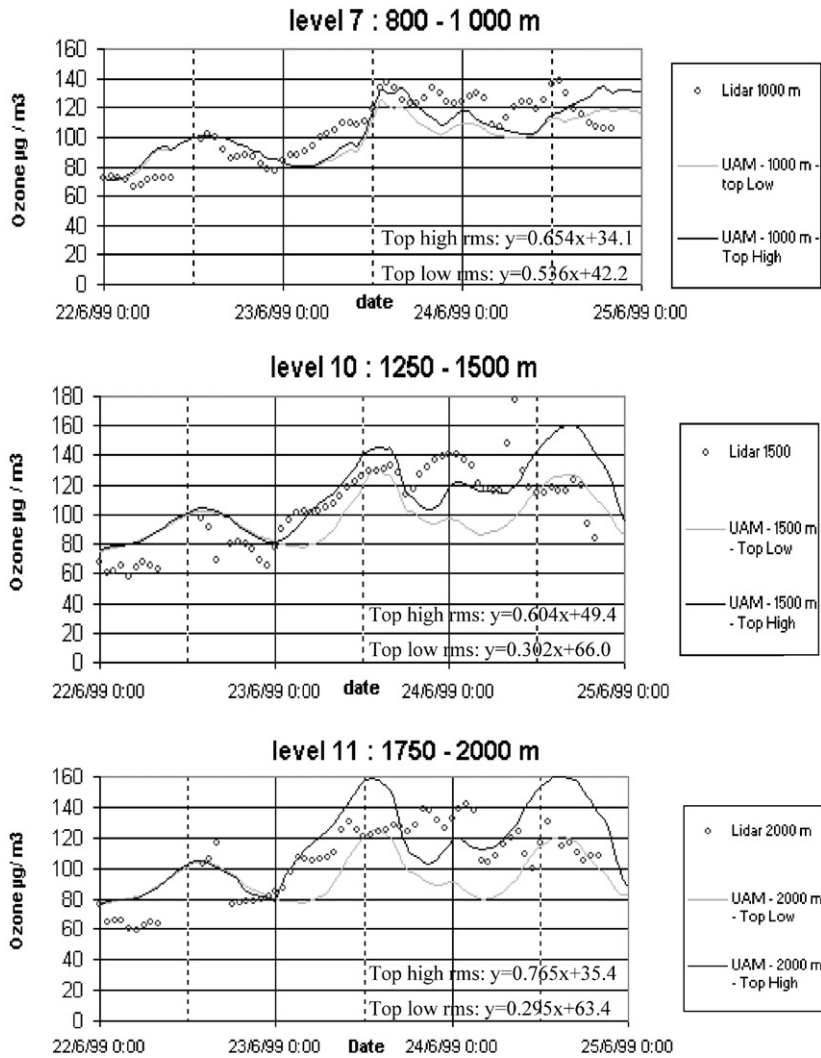


Fig. 9 (continued).

well suited for comparisons with the numerical model, since they are now representatives of a horizontal scale of a few kilometers. Vertical and horizontal resolutions then perfectly match the model's spatial resolutions.

6.2. Comparison of ozone-DIAL and ground-based monitors

Intercomparisons have been performed between the ozone-Lidar and a ground-based analyzer (Gerland). As shown in Fig. 8, the agreement between the Lidar data at low altitude (0–50 m) and the ground-based monitor is excellent. In the morning, depletion is slightly less pronounced for the Lidar data, due to the average ozone concentration from the ground to 50 m. At high altitudes (150–250 m) the ozone consumption by NO

drastically decreases, so that high concentrations remain almost constant throughout the day.

The reference monitor at Gerland has been used as a ground level control of the Lidar maps, which could thus be used with confidence (Thomasson et al., 2001) as a validation support for the numerical model.

7. Model validation using ozone-Lidar maps

The good vertical resolution of UAM-V (11 layers spread over 2000 m) provides profiles that are appropriate for validation by the horizontally averaged Lidar profiles. Temporal evolutions of both Lidar data and model outputs for five different vertical layers are presented in Fig. 9(1)–(6).

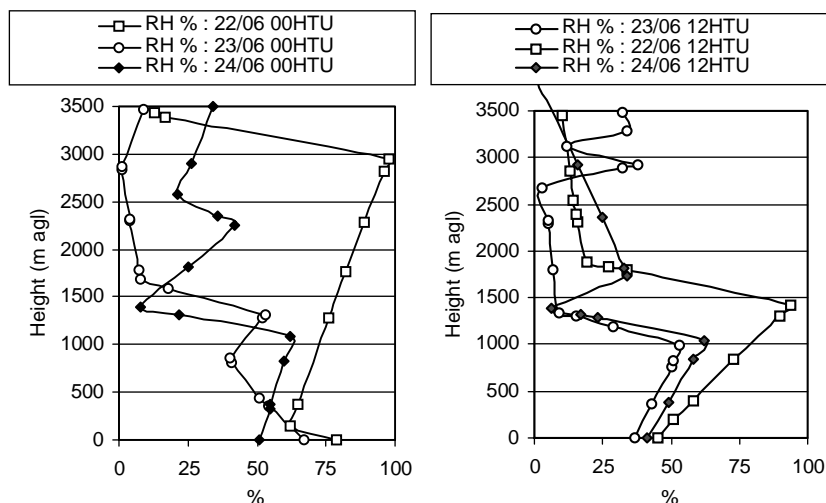


Fig. 10. Relative humidity profiles from radiosoundings on 22–24 June, daily at 0000 UTC and 1200 UTC.

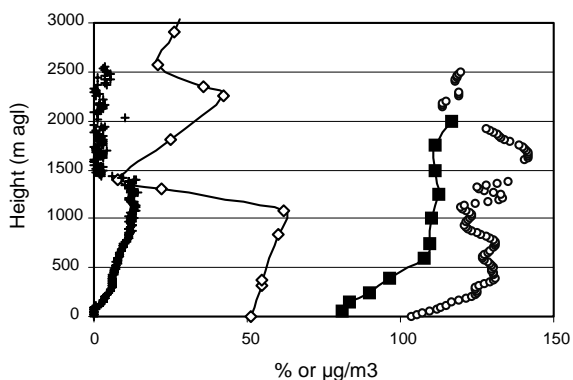


Fig. 11. Ozone vertical profiles: Lidar (○) and model (■). Also shown: aerosol Lidar (+), and relative humidity from radiosonde (◇) in Lyon on 24 June, 0000 UTC.

A first run of the model has been performed using as lateral boundary conditions the outputs of Chimere. The corresponding numerical results (labeled “top low”) are shown with dashed lines in Fig. 9(1)–(6).

On 22 June, the agreement with the Lidar data is excellent. Both temporal behavior and absolute values are very well reproduced at every altitudes.

On both 23 and 24 June, however, significant underestimation of ozone concentrations by the model is observed, as already seen by the network sensors (Section 5). At ground level (Fig. 9(1)), the late morning rise of ozone concentration (23 June, 1000–1200 UTC) is still reproduced. The maximum at 1200 UTC is, however, underestimated by $20 \mu\text{g m}^{-3}$, and this underestimation persists until late evening. At higher altitudes (Fig. 9(5) and (6)), the discrepancy ($30 \mu\text{g m}^{-3}$ offset) appears earlier, in the night of 23 June (from 0000

UTC). This behavior suggests long distance import processes from higher altitudes: imported ozone-rich air masses remain at high altitudes during the night as the atmosphere is stable and layered, and mix later in the PBL during the day when convection takes place and the PBL rises.

During the following night (24 June, 0200–1000 UTC), stable atmospheric layering occurs again, without significant vertical exchange. Thus, at ground level there is no ozone import to compensate for the NO-induced ozone depletion, and the minimum value of $40 \mu\text{g m}^{-3}$ is well reproduced by the model. On the contrary, for higher elevations (1500–2000 m), the model’s underestimation reaches up to $60 \mu\text{g m}^{-3}$ ($80 \mu\text{g m}^{-3}$ instead of $140 \mu\text{g m}^{-3}$). Consequences of earlier import stored as a reservoir are found again at ground level during the next day (24 June, 1200 UTC). The ozone profiles and their dynamics provided by the Lidar measurements (high ozone concentration at altitude during the night, subsequently observed at the ground the next day) identifies high-altitude import processes that have not been considered by the model. This motivated a second model simulation with different boundary conditions at the top of the domain according to the measured Lidar data.

Results of the second model run (labeled “top high”), shown with the full lines in Fig. 9(1)–(6), fit much better the measured profiles above 1000 m. The applied correction is however constant in time, and the observed fluctuations cannot be reproduced. The Lidar observations show that imports occur in puffs, on a characteristic timescale of a few hours.

At lower altitudes, the correction of the top boundary value also marginally improves the results, but discrepancies nevertheless remain. This is due to the fact that import occurs not only at the highest altitude of the

domain. To take better into account these processes, an ozone flux vertical profile should be applied to the whole set of boundary values. The difficulty of defining a representative import profile without additional data was an obstacle to implement this approach. Moreover, the top altitude boundary condition is set constant over the whole domain and updated each 24 h; this is not representative of the spatio-temporal fluctuations that occur in reality.

The analysis of humidity (RH) profiles confirms that ozone-rich air masses originating from high elevations penetrated the domain during ELO. Dry air intrusion into the domain is indeed clearly observed between 22 and 24 June (Fig. 10). On 22 June, 0000 UTC, a humid layer is present up to 3200 m. At 1400 UTC a very dry air (10%) mass penetrates the domain till 2000 m. The next days, this intrusion is observed at lower altitudes (1000–1500 m) with very low RH values (5–10%). It spans over 1000 m in height on 23 June. On 24 June, the profiles exhibit multiple gradients, which is characteristic of atmospheric layering of different air masses.

Detailed comparison of high resolution ($\Delta R = 20$ m) Lidar- and RH-profiles shows that ozone concentrations systematically increase at the altitudes where RH steeply drops. This is illustrated in Fig. 11 (24 June, 0000 UTC). At 1500 m, RH falls almost to zero, while ozone reaches its absolute maximum at $140 \mu\text{g m}^{-3}$. It is interesting to compare this behavior with that of the aerosol concentration measured by the aerosol Lidar. As humidity drops, the particle concentration abruptly decreases as well (air from high altitude has low aerosol content). This confirms that air masses from different

origins penetrated the domain from high altitude, resulting in a superposition of layers with different thermodynamic characteristics.

The presence of this ozone-rich air mass lasted until 0300 UTC (Fig. 9(1)–(6)). This tends to show that the underestimation of ozone levels by the model is not due to errors in reactivity of the UAM-V model, but neglect of the nighttime import of ozone, which then acts as an ozone reservoir for the next day.

In order to identify the origin of the intrusions of ozone-rich air masses, back-trajectories have been computed using the FLEXTRA model for the 6 days prior to the study period, and during the campaign. The results show (Fig. 12) that intrusions from high altitudes occurred on 22 June and that the air masses penetrated the domain on 23 and 24 June, according to the observed low RH values. The air masses originate some 8000 km northwest of Lyon at more than 7000 m agl. The domain used in the FLEXTRA simulations does not allow to identify whether these intrusions are of stratospheric origin, but dry and ozone-rich air masses are characteristic of such imports (Roelofs and Lelieveld, 1997; Davies and Schuepbach, 1994).

Recent Lidar measurements (Eisele et al., 1999) in the German Alps showed that almost every SI (98%) reach altitudes lower than 3000 m, and are usually observed in locations close to jet streams, whose advection is mainly N-NW. These conditions, which lead to a subsidence-induced clear weather, were present in Lyon during the ELO campaign. It should be emphasized that import of precursors of photochemical ozone might also occur, as reported by recent airborne Lidar measurements (Cho

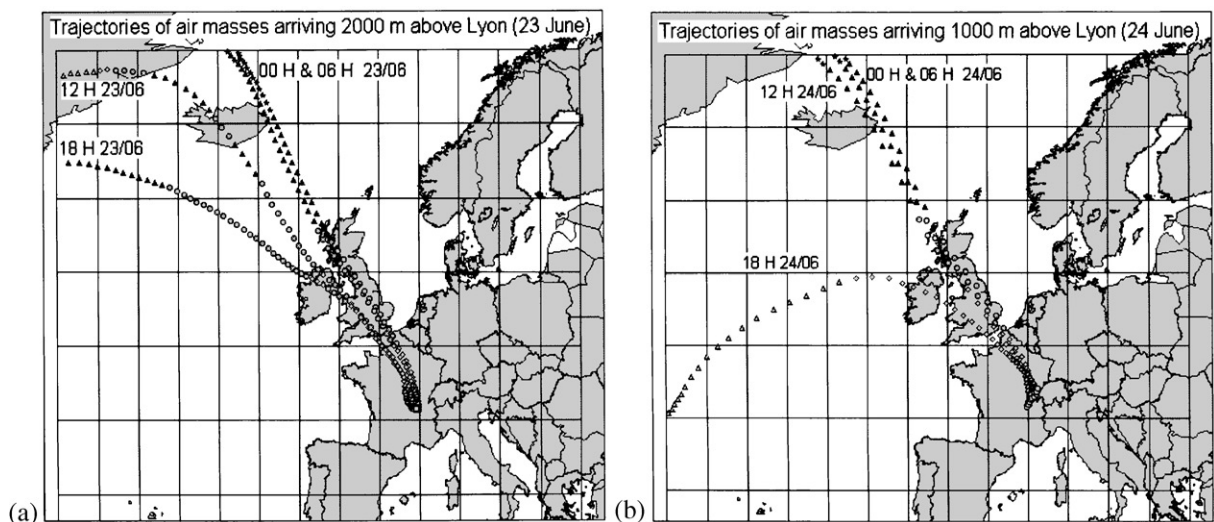


Fig. 12. Back trajectories computed with the FLEXTRA model. Arrival time (htu) above Lyon is noted for each trajectory. (Left) On 23 June, trajectories of air masses arriving 2000 m above Lyon. (Right) 24 June, trajectories of air masses arriving 1000 m above Lyon. Scale symbols: (\square) 0–1000 m, (\circ) 1000–2000 m, (\diamond) 2000–3000 m, (\triangle) 3000–4000 m; (∇) 4000–5000 m, (\star) 5000–6000 m; (\blacksquare) 6000–7000 m.

et al., 2001), in which a layer of high-ozone air extruding from a tropopause fold appears to cap a pollution plume and force it to spread out in the lower troposphere. Chimere unfortunately is not able to provide useful information in this respect since it is limited to an altitude of 3000 m.

8. Conclusion

The Lidar technique, which can provide 3D-maps of concentrations over large distances, is a unique tool to better understand the underlying mechanisms responsible for atmospheric pollution. In particular, it proves to be extremely useful for providing high-quality data for intercomparisons with numerical modeling. It allows eliminating assumptions and providing the right information to identify the dominant processes involved. The finding that high ozone concentrations were present at high altitudes over Lyon suggests that ozone was imported from long distance and higher altitudes. Moreover, horizontally averaging of Lidar concentration profiles allows to compare with the model forecasts for the different layers. This allows a more accurate validation of the numerical model than using only ground-based monitors for which the particular location is not representative of a model cell. Finally, the model validation during this ozone episode allows to establish a set of simulations with different values of the input parameters to assess more precisely their role in the dynamics of tropospheric ozone.

Acknowledgements

J.P.W. acknowledges support from the Institut Universitaire de France. This study has been prepared and organized by a steering committee lead by the ADEME. It involved partners from the public administration, the private sector and the academic research.

References

- Aria Technologies, 1997. Guide utilisateur pour la réalisation d'un inventaire d'émissions à partir des modules de Emission Manager. Rapport Aria/99.043.
- Beniston, M., Wolf, J.P., Beniston-Rebetz, M., Kölsch, H.J., Rairoux, P., Wöste, L., 1990. Use of lidar measurements and numerical models in air pollution research. *Journal of Geophysical Research* 95 (D7), 9879–9894.
- Cho, J., Newell, R., Browell, E., Grant, W., Butler, C., Fenn, M., 2001. Observation of pollution plume capping by a tropopause fold. *Geophysical Research Letters* 28 (17), 3243–3246.
- COPERT II (Computer Programme to calculate Emissions from Road Transport), 1997. Methodology and emissions factors. 2nd Edition, European Topic Centre on Air Emission, European Environment Agency.
- Davies, T.D., Schuepbach, E., 1994. Episodes of high ozone concentrations at the earth's surface resulting from transport down from the upper troposphere/lower stratosphere: a review and case studies. *Atmospheric Environment* 28 (1), 53–68.
- Eisele, H., Scheel, H.E., Sladkovic, R., Trickl, T., 1999. High resolution lidar measurements of stratosphere–troposphere exchange. *Journal of Atmospheric Science* 56 (2), 319–330.
- Fiorani, L., Calpini, B., Clappier, A., Jacquet, L., Mueller, F., van den Bergh, H., Durieux, E., 1997. Ozone flux measurements in the troposphere, with a shot by shot DIAL instrument operated in the UV spectral region during the Medcaphot campaign. In: Ansmann, A., Neuber, R., Rairoux, P. (Eds.), *Advances in Atmospheric Remote Sensing with Lidar*. Springer, Berlin, pp. 367–370.
- Fontelle, J.P., Chang, J.P., Audoux, N., Levy, C., Rivière, E., 1997. Inventaire d'émissions dans l'atmosphère dans le cadre des Plans régionaux pour la Qualité de l'Air (Rhône Alpes). CITEPA.
- Frejafon, E., Kasparian, J., Rambaldi, P., Vezin, B., Boutou, V., Yu, J., Ulbricht, M., Weidauer, D., Ottobriani, B., de Saeger, E., Krämer, B., Leisner, T., Rairoux, P., Wöste, L., Wolf, J.P., 1998a. Laser applications for atmospheric pollution monitoring. *European Physical Journal D* 4 (2), 231–238.
- Frejafon, E., Kasparian, J., Rambaldi, P., Yu, J., Vezin, B., Wolf, J.P., 1998b. 3D-analysis of urban aerosols by use of a combined lidar, scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. *Applied Optics* 37 (12), 2231–2237.
- Gery, M.W., Whitten, G.Z., Killus, J.P., 1988. Development and testing of the CB-IV for urban and regional modeling. Prepared for the US EPA, Research Triangle Park, North Carolina by Systems Applications International, San Raphael, Carolina, SYSAPP-88/002.
- ICF Kaiser, 1995. User's guide to the Systems Applications International Mesoscale Model SYSAPP-95/070.
- Kasparian, J., Frejafon, E., Rambaldi, P., Yu, J., Vezin, B., Ritter, P., Viscardi, P., 1998. Characterization of urban aerosols using SEM-microscopy, X-ray-analysis and lidar measurements. *Atmospheric Environment* 32 (17), 2957–2967.
- Lattuati, M., 1997. Impact des émissions européennes sur le bilan d'ozone troposphérique à l'interface de l'Europe et de l'Atlantique nord: apport de la modélisation lagrangienne et des mesures en altitude. Thesis, Paris VI.
- Lentz, C., Mueller, F., Schluenzen, K., 1999. The sensitivity of mesoscale chemistry transport model results to boundary values. Second International Conference on Urban Quality, Madrid.
- Luchetta, L., 1999. Caractérisation et quantification dans la basse atmosphère de COV biogéniques et anthropiques contribuant à la pollution de l'air. Thesis, Toulouse.
- Menut, L., Vautard, R., Beekmann, M., Honoré, C., 1999. Sensitivity of photochemical pollution using the adjoint of a simplified chemistry transport model. *Journal of Geophysical Research* 105 (D12), 15379–15402.
- Morris, R.E., Myers, T.C., 1990. User's guide for the Urban Airshed Model EPA-450/4-90-007a.

- Pajot, K., 2000. Evaluation of a photochemical model on the Lyon area and application of the model according to various emissions scenarii. Thesis, Paris 7.
- Puel, C., 2001. Simulations 3D de l'ozone troposphérique. Internal Report Total-Fina-Elf-CRES, March 2001. Cecile.puel@totalfinaelf.com.
- Reis, S., Simpson, D., Friedrich, R., Jonson, J.E., Unger, S., Obermeier, A., 2000. Road traffic emissions and predictions of future contributions to regional ozone levels in Europe. *Atmospheric Environment* 34 (27), 4701–4710.
- Roelofs, G., Lelieveld, J., 1997. Model study of the influence of cross tropopause O₃ transports on tropospheric O₃ levels. *Tellus* 49B, 38–55.
- Schmidt, H., Derognat, C., Vautard, R., Beekmann, M., 2001. A comparison of simulated and observed ozone mixing ratios for the summer of 1998 in western Europe. *Atmospheric Environment* 35 (36), 6277–6297.
- Seibert, P., Beyrich, F., Gryning, S., Joffre, S., Rasmussen, A., Tercier, P., 2000. Review and intercomparison of operational methods for the determination of the mixing height. *Atmospheric Environment* 34 (7), 1001–1027.
- Stull, R.B., 1998. An introduction to boundary layer meteorology. *Atmospheric Sciences Library*. Kluwer, Dordrecht.
- Stohl, A., Seibert, P., 1998. Accuracy of trajectories as determined from the conservation of meteorological tracers. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* 124 (549), 1465–1484.
- Stohl, A., Williams, E., Wotawa, G., Kromp-Kolb, H., 1996. A European inventory of soil nitric oxide emissions and the effect of these emissions on the photochemical formation of ozone. *Atmospheric Environment* 30, 3741–3755.
- Thomasson, A., Mondelain, D., Menard, T., Nomine, M., Godet, Y., Wolf, J.P., 2001. Air pollution mapping using all solid-state Lidar systems. *C.R. Academie des Sciences Paris (Série IV)*, 923–928.
- Thomasson, A., Geffroy, S., Frejafon, E., Weidauer, D., Fabian, R., Godet, Y., Nomine, M., Menard, T., Rairoux, P., Moeller, D., Wolf, J.P., 2002. LIDAR mapping of ozone-episode dynamics in Paris and intercomparison with spot analyzers. *Applied Physics B* 74, 453–459.
- Vogel, B., Fiedler, F., Vogel, H., 1995. Influence of topography and biogenic volatile organic compounds emission in the state of Baden-Württemberg on ozone concentrations during episodes of high air temperatures. *Journal of Geophysical Research* 100 (D-11), 282–283.
- Weidauer, D., Rairoux, P., Ulbricht, M., Wolf, J.P., Wöste, L., 1996. Ozone, VOC, NO₂, and aerosol monitoring in urban and industrial areas using a mobile DIAL system. In: Ansmann, A., Neuber, R., Rairoux, P., Wandinger, U. (Eds.) *Advances in Atmospheric Remote Sensing with Lidar*. Springer, Berlin, pp. 423–426.
- Wolf, J.P., 2000. UV-DIAL-Lidar techniques for air pollution monitoring. In: Meyers, R.A. (Ed.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 3. Wiley, New York, pp. 2226–2247.

A. THOMASSON^{1,*}
 S. GEFFROY¹
 E. FREJAFON²
 D. WEIDAUER⁴
 R. FABIAN³
 Y. GODET²
 M. NOMINÉ²
 T. MÉNARD²
 P. RAIROUX¹
 D. MOELLER³
 J.P. WOLF^{1,✉}

LIDAR mapping of ozone-episode dynamics in Paris and intercomparison with spot analyzers

Supplementary material available at <http://link.springer.de/journals/apb>

¹ LASIM, UMR CNRS 5579, Bât. A. Kastler, Université Claude Bernard Lyon 1, 43 Bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne cedex, France

² INERIS, Parc technologique ALATA, BP 2, 60550 Verneuil-en-Halatte, France

³ Institut für Luftchemie, BTU-Cottbus, Vollmer Straße 13, 12489 Berlin, Germany

⁴ Elight Laser Systems GmbH, Warthestraße 21, 14513 Teltow/Berlin, Germany

Received: 11 February 2002

Published online: 14 March 2002 • © Springer-Verlag 2002

ABSTRACT Continuous mapping of an ozone episode in Paris in June 1999 has been performed using a differential absorption lidar system. The 2D ozone concentration vertical maps recorded over 33 h at the Champ de Mars are compiled in a video clip that gives access to local photochemical dynamics with unprecedented precision. The lidar data are compared over the whole period with point monitors located at 0-, 50-, and 300-m altitudes on the Eiffel Tower. Very good agreement is found when spatial resolution, acquisition time, and required concentration accuracy are optimized. Sensitivity to these parameters for successful intercomparison in urban areas is discussed.

PACS 42.68.Wt; 92.60.Sz; 07.07.Vx; 82.33.Tb

1 Introduction

Differential absorption lidar (DIAL) has, in the recent years, been widely used to characterize urban and industrial pollution. Its unique feature of providing 2D and 3D maps of pollutant concentrations at high sensitivity (in the parts per billion range) and over large distances (several km) has appeared as extremely valuable to quantify the impact of spot emitters, monitor urban pollution [15], or evaluate predictive numerical models [1].

A key issue, however, to further use the lidar technique for enforcement purposes in environmental protection agencies is the evaluation of lidar systems within the framework of current standards. This evaluation process can be achieved with two different types of experiments: (i) evaluation using reference gases within procedures in agreement with national standards [12, 16, 17] and (ii) intercomparison with calibrated gas analyzers. In this latter case,

the main difficulty is to find a site where the DIAL measurement (representing an average over some tens or hundreds of meters) can successfully be compared to values provided by spot monitors. This requires specific conditions where concentration gradients are small compared to the detection limits of the devices. In the case of ozone, former intercomparison campaigns have therefore been performed in the countryside where no local nitrogen oxide sources were present [4]. Recently, a campaign has been performed in Berlin (OLAK) in order to intercompare lidar systems and airborne ozone analyzers in urban conditions [5]. Comparison with airborne measurements is difficult because the measured air volumes by the lidars and the balloon- or aircraft-borne analyzers are never exactly the same.

We present here a continuous mapping of ozone in a large urban area, synchronously compared to spot measurements at different altitudes, over a 33-h ozone episode. This continuous

mapping, which has been displayed as a video clip [ref electronic journal version], depicts the whole ozone-episode dynamics. Compared to former studies, in Athens [6, 13, 14] or Seville [7, 8], the obtained succession of ozone 2D maps (vertical profiles) provide significantly more information about local gradients and mass transfers.

Continuous intercomparison at three altitudes (up to 300 m) moreover allowed us to verify whether this evaluation procedure is suitable in urban areas and to find the origin of potential discrepancies between DIAL measurements and spot analyzers.

2 Experiment

In 1999, INERIS¹, which in France is in charge of calibrating and evaluating optical systems such as DOAS (differential optical absorption spectroscopy) and lidar, organized a large lidar ozone-measurement campaign in Paris from 12–20 July. This campaign was performed under the French Ministry of Environment's coordination², in collaboration with AIRPARIF (Air Quality Network of Paris and the Region Ile de France). The main purpose was the evaluation of an ozone lidar working in actual urban conditions.

A key feature to successfully achieve this study was to use a reliable, easy to operate DIAL system. The chosen system is a 'lidar 510 M' model, manufactured by Elight Laser Systems. This

¹ INERIS: Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques

² MATE: Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement

✉ Fax: +33-4/7243-1507, E-mail: wolf@lasim.univ-lyon1

*Present address: COPARLY, rue des Frères Lumières, 69 120 Vaulx-en-Velin, France

mobile (van-integrated) all-solid-state DIAL system has been extensively described elsewhere [2]. Briefly, it is based on a flashlamp-pumped Ti : sapphire laser, with a dual-wavelength oscillator (for both reference λ_{off} and probe λ_{on} wavelengths), which provides, after frequency doubling and tripling, some mJ between 250 nm and 290 nm. Both wavelength positions and line widths are controlled using an optogalvanic reference cell (Galvatron). The laser beam is $10\times$ expanded to emit radiation well below limits of eye-safety requirements (according to VDI-DIN 0837).

The laser beam is sent into the atmosphere with a dual-scanning periscope that also directs the back-scattered light back to the 400 mm/f3 telescope. The signal is detected by a photomultiplier (PMT), through a motorized monochromator, in order to automatically select the proper detected wavelength range. The signal is digitized by a 12-bit 20-MHz transient recorder, allowing an ultimate spatial resolution of 7.5 m (for some emission measurements faster 8-bit A/D converters are used). The data are handled by a PC/microcomputer that also controls every system parameter: wavelength setting and calibration, receiver parameters (PMT high voltage, preamplifier gain, spectrometer settings, etc.), and periscope steering in azimuth and elevation. The software is Windows-based, and includes a sophisticated inversion algorithm optimizing the signal to noise ratio (SNR), and modules for automatic operation and on-line evaluation of the data.

This DIAL provides concentration maps of O_3 , SO_2 , NO_2 , benzene, and toluene. For ozone, the standard wavelength pair is $\lambda_{\text{off}} = 286.3$ nm and $\lambda_{\text{on}} = 282.4$ nm. The manufacturer specifies a detection limit of $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (for 1-km integration length, 15-min integration time) and a maximum measurement distance of 2500 m, according to the VDI-DIN 3210 standard [12]. Evaluation at INERIS using reference gases [3] yielded slightly higher detection limits ($4\text{--}6 \mu\text{g}/\text{m}^3$) but a longer maximum distance (3500 m).

The DIAL system was located at the Champ de Mars facing the Eiffel Tower. This site provided a free optical path over 1.4 km, without major traffic roads, limiting local nitrogen oxide gradients. Reference ozone analyzers from

AIRPARIF were located at three different levels at the Eiffel Tower (ground, 50 m, and 300 m). Intercomparison between lidar and spot monitor data could be obtained at these three altitudes over thirty-three continuous hours, during an ozone-smog episode. The reference spot monitors from AIRPARIF (from ‘Thermo Electron’ and ‘Environment S.A.’) are specified with a detection limit below $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. They are calibrated every 3 months using a NIST standard transfer, and maintenance is carried out twice a month. Sampling uses PFA-Teflon pipes of a few meters’ length. This equipment is completed by NO_x and SO_2 analyzers, temperature sensors, and, at 300-m height, wind-direction/velocity sensors (sonic anemometers).

3 Results

2D maps of ozone concentrations have been recorded by accumulating 1000 shots in each measurement direction (500 on λ_{on} and 500 on λ_{off} representing 1 min) over 33 h (Saturday 17 July–Monday 19 July). Five principal measurement directions have been chosen, as presented in Fig. 1, three of which correspond to altitudes at the Eiffel Tower (900 m from the system) where the reference analyzers were set. Spatial interpolation using a Gaussian filter over the six radial profiles yields

a vertical 2D map of the ozone concentration at a time interval of 15 min. The 2D maps have been compiled in a sequential dynamic representation (see electronic version), which constitutes the first ‘video clip’ depicting the ozone-smog formation processes within a large city. For the print format, we present here a series of representative snapshots taken from this video (Fig. 2a–j).

An important consideration for all the presented results is the Rayleigh/Mie correction applied to take into account the difference in scattering cross sections at $\lambda_{\text{off}} = 286.3$ nm and $\lambda_{\text{on}} = 282.4$ nm. In a first approximation, we only considered the effects due to Rayleigh/Mie extinction (assuming homogenous aerosol distribution in the atmosphere). In this framework, an off-set correction ΔC_{RM} is applied to all the ozone-concentration values:

$$\Delta C_{\text{RM}} = \frac{MM}{\Delta\sigma_A} (\Delta\alpha_R + \Delta\alpha_M),$$

where MM is the ozone molecular mass, $\Delta\sigma_A = \sigma_A(\lambda_{\text{on}}) - \sigma_A(\lambda_{\text{off}})$ is the ozone differential absorption cross section, and $\Delta\alpha_R = \alpha_R(\lambda_{\text{on}}) - \alpha_R(\lambda_{\text{off}})$ and $\Delta\alpha_M = \alpha_M(\lambda_{\text{on}}) - \alpha_M(\lambda_{\text{off}})$ are the differences in Rayleigh and Mie extinction coefficients for the considered wavelength pair. For Rayleigh scattering (1013 mbar, 298 K) [10], this yields a correction of $-4 \mu\text{g}/\text{m}^3$. For Mie scattering, a first-order empirical correction

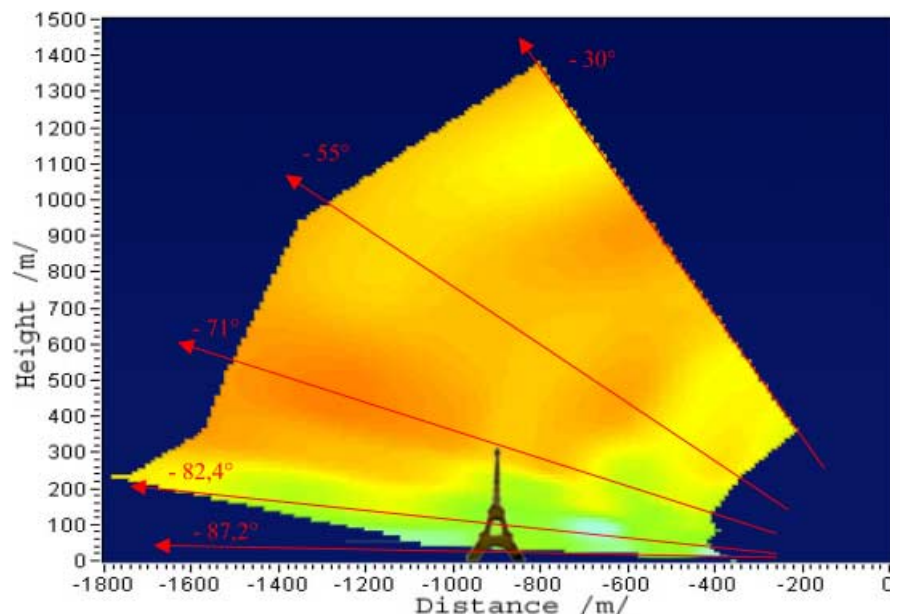


FIGURE 1 Measurement site and principal lidar-measurement directions. The three lowest angles are selected in order to match the location of reference ozone sensors on the Eiffel Tower

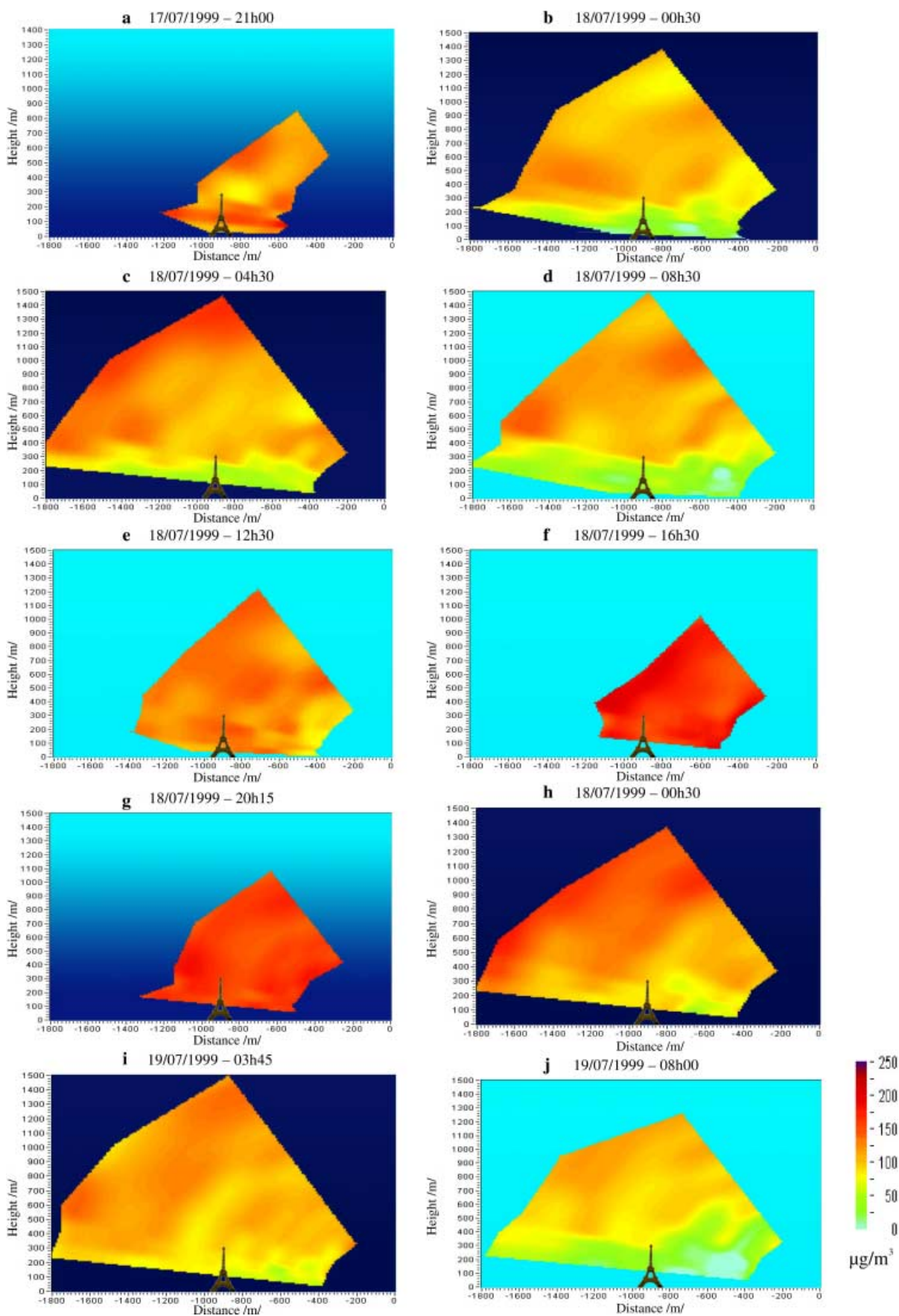


FIGURE 2 Continuous lidar 2D mapping of the ozone episode (snapshots from the video clip, which can be integrally seen on the electronic version of the paper)

has been used, based on the meteorological visibility range V_M [10]. In our case the visibility range of 13 km (clear atmosphere) yields a systematic correction of $-10 \mu\text{g}/\text{m}^3$. The errors induced by these constant corrections are discussed below.

The snapshots selected from the video clip, in Fig. 2a–j, very well depict the formation dynamics of the ozone episode in Paris. In Fig. 2a–d (Saturday 17 July, 21:00–Sunday 18 July, 08:30, local time), the maps show with unprecedented realism the destruction of ozone at lower altitudes mainly by the traffic-emitted NO at night. This lower ozone concentration (around $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) is confined in a layer 120–280-m thick close to the ground. At higher altitudes (from 280 m to > 1500 m), a much higher concentration (80 – $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$) layer seems unperturbed by the NO emitted at ground level. This suggests that most of the traffic-related NO has been consumed in the reaction converting O_3 into NO_2 within a vertical diffusion length of typically 300 m (which corresponds to the urban layer). While depletion at low altitude exhibits a strong diurnal cycle, the ozone concentration above 300 m remains high regardless of the hour of the day. This behavior has been observed in other cities, and is referred to as the ‘tropospheric ozone-storage layer’ [14, 15].

Notice also that small-scale fluctuations appear within the storage layer and on the border of the storage layer and the mixing layer.

This vertical double-layer structure remains overnight until 7 a.m. (local time). From 7 a.m. to 12 p.m. a very interesting vertical mixing occurs, as shown in Fig. 2c–g. The process occurs first locally (see localized ozone bubbles at about 600 m from the lidar system) and then on larger scale over the whole mixing layer. A major reason for this is convection and turbulence induced by solar heating of the ground and lower atmospheric air layers. Diurnal solar radiation also photodissociates the NO_2 present at that time, the concentration of which has been enriched by the nighttime reactions between O_3 and NO. The NO_2 photolysis creates $\text{NO} + \text{O}^*$ and thus regenerates ozone in the whole afternoon until 9 p.m. This well-known photocycle, leading to the Leighton relationship [9], although very simple, can reasonably explain the observed behavior, since ozone generation in this case is NO_x -limited [11]. For a quantitative evaluation of the processes, numerical photochemical codes including volatile organic compound (VOC) reactions have to be used. Comparison of such models with the maps presented here is beyond the scope of the present paper.

The concentration distribution in the afternoon of 18 July is very homogeneous and of very high absolute value (170 – $220 \mu\text{g}/\text{m}^3$), characteristic of an ozone episode. Notice the limited lidar-measurement range, due to the very high ozone absorption. At this point, a change of the selected ($\lambda_{\text{off}}, \lambda_{\text{on}}$) wavelength pair towards less-absorbed wavelengths (300 nm) would have been judicious. However, we decided to keep all parameters identical during the whole episode.

In the evening of 18 July (Fig. 2g–h) ozone in the lower atmospheric layer decreases again due to the lack of solar radiation and the presence of traffic-related NO emission. The following night dynamics (Fig. 2i,j) is similar to the situation of the night from 18 to 19 July.

From the successive 2D maps, ozone vertical profiles can be computed for any horizontal location. Figure 3 shows the ozone vertical profiles at the level of the Eiffel Tower over the thirty-three hours. This figure very well summarizes the observations depicted above: ozone destruction at low altitude during the night, a quasi-homogeneous storage layer above 300 m, an overall ozone concentration increase due to solar radiation in the daytime, and mixing of both layers around 10 a.m. (local time, TU+2 h) leading to homoge-

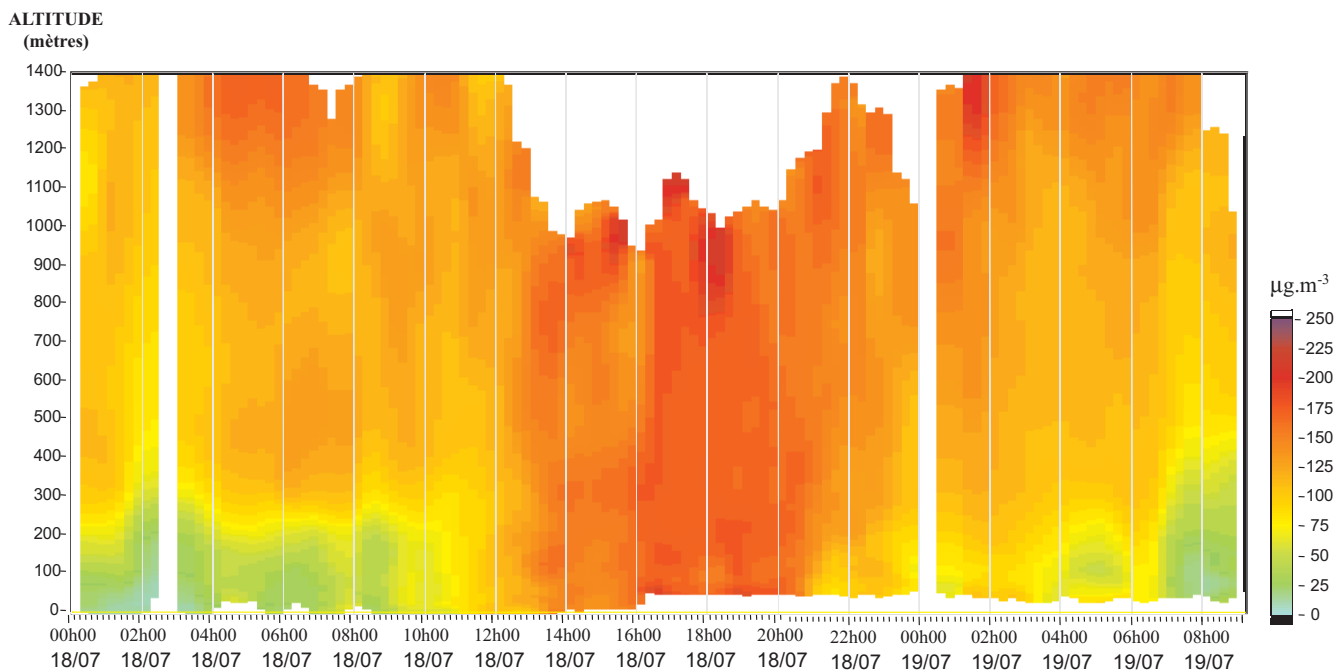


FIGURE 3 Evolution of the ozone vertical profiles, measured by lidar, at the Eiffel Tower location

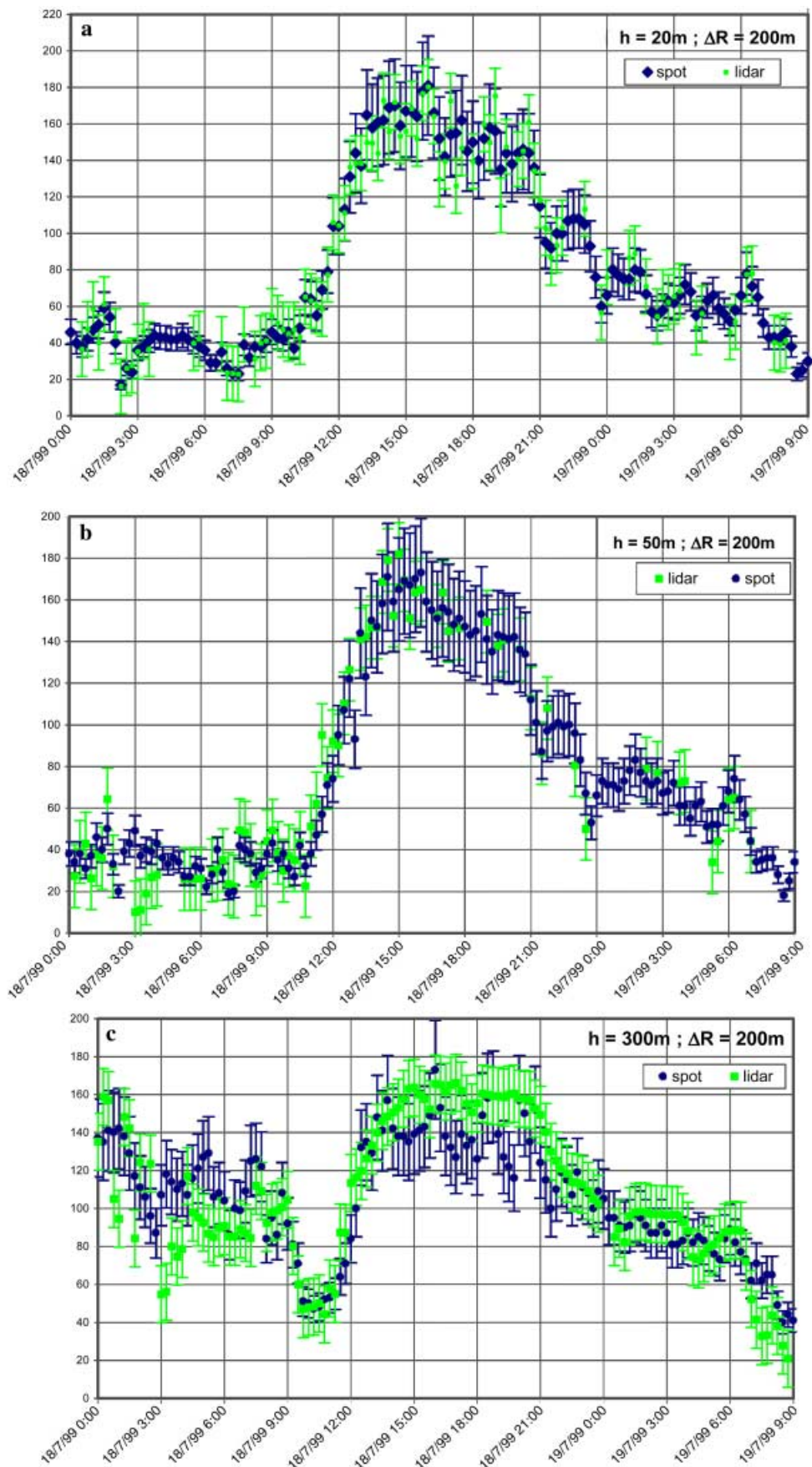


FIGURE 4 Intercomparison between reference spot analyzers and lidar data at three different altitudes for 200 m of integration path at 15-min time intervals

nous high concentrations in the afternoon. However, this representation does not show the local dynamics and exchanges observed in the series of 2D maps.

4 Intercomparison

As mentioned above, three of the measurement directions were chosen in order to analyze air volumes at the Eiffel Tower location as close as possible to the reference point sensors installed by AIRPARIF. Figure 4a–c shows the intercomparison between lidar and spot analyzers at the three different altitudes (ground level, 50 m, and 300 m) with a range resolution ΔR on the lidar profile of 200 m at the Eiffel Tower location. The experimental accuracy of the point sensors' data is typically 15%, according to the users' experience, while a statistical treatment of the lidar data yields an experimental standard deviation be-

tween 15 and 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ depending on the measurement configuration (temporal and spatial integration). As can be seen from these temporal profiles, the overall behavior as well as the absolute values are in excellent agreement at every altitude and over the whole period. More precisely, Fig. 5 presents the histogram of differences between the ozone concentrations measured by the sensors and the ones measured by lidar: $\Delta C = C_{\text{sensor}} - C_{\text{lidar}}$. The mean value of ΔC (offset) is of the order of 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. The standard deviation of the difference (statistical error) $\sigma(\Delta C)$ is only a few $\mu\text{g}/\text{m}^3$ as well. This is particularly satisfactory since the measured values span a very broad concentration range from 20 to 180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. It is also interesting to observe that in stable and reasonably clear weather conditions, first-order constant Rayleigh–Mie corrections are sufficient to obtain very satisfactory results. In atmospheric conditions exhibiting strong aerosol gradi-

ents this would obviously not be the case any more.

Further intercomparison statistics have been obtained for different lidar spatial resolutions ($\Delta R = 200$ m and $\Delta R = 1000$ m) and different 'integration times' (15 min and 1 h). On this latter point, it is important to notice that in a 15-min measurement cycle, the actual lidar-acquisition time for one reference point is only 1 min (1000 shots averaged on each direction of the scan, see Sect. 3). For the hourly values, four successive lidar measurements at 15-min intervals are averaged. The results are summarized in Table 1. Best agreement is found for $\Delta R = 200$ m. Averaging over four measurements (hourly comparison) does not improve the statistical result, indicating that significant ozone-concentration fluctuations occur on shorter time scales. An interesting feature is that spatial averaging on longer distances along the beam degrades the results as well. The reason is spatial fluctuations of the ozone concentration. Averages over longer distances are less comparable to the air volume measured by the spot monitor. This is very well illustrated by the observed negative offset increasing with altitude on the 1-km averaged results (Table 1). As shown in Fig. 2, ozone is destroyed at low altitude at night. Since the beams are sent at finite angles (Fig. 1), averaging over 1 km necessarily integrates lower ozone concentration values from low altitude, leading to a negative offset compared to the concentration at the Eiffel Tower level. Spatial fluctuations of typical characteristic lengths of 50 m are also clearly observed on the video clip or the snapshots of Fig. 2.

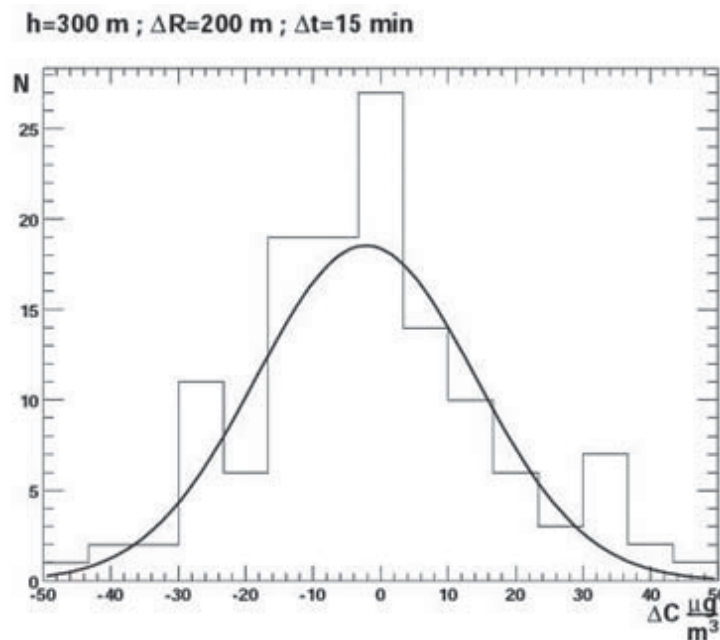


FIGURE 5 Histogram of the concentration differences ΔC between spot analyzers and lidar

Height	Δt ΔR	15 min		1 h	
		200 m	1 km	200 m	1 km
20 m	Mean	0.46	4.07	-0.05	-0.24
	Confidence	1.72	4.42	1.84	4.66
50 m	Mean	0.39	-4.84	1.52	-3.12
	Confidence	2.47	3.31	4.04	4.46
300 m	Mean	-0.66	-4.81	-0.55	-5.02
	Confidence	3.49	3.96	5.47	7.04

TABLE 1 Effect of integration times and distances on the concentration differences histograms ΔC

5 Conclusion

Very satisfactory lidar–spot sensor intercomparison can be achieved in actual urban measurement condition results if the atmospheric spatial and temporal fluctuations are matched with the respective resolutions of the devices. In particular, a compromise has to be found between two opposite requirements: (i) spatial averaging improves the signal to noise ratio of the lidar data and thus the accuracy of the concentration measurements and (ii) averaging over longer paths provides

mean values that are less comparable to spot measurements because of local concentration gradients. In our conditions, the optimum parameters were $\Delta R = 200$ m associated with an accuracy of $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$. However, these values are connected with the 1-min time averaging. If only one measurement direction had been chosen, and intercomparison with only one spot monitor, the lidar data could have been continuously averaged over 15 min, significantly improving the SNR. The accuracy and/or spatial resolution could thus have been further improved accordingly. This strategy, however, would have prevented 2D mapping of the ozone concentration, which was the other main goal of the campaign.

ACKNOWLEDGEMENTS The authors thank Jerome Kasparian for fruitful discussions. J.P.W. acknowledges the Institut Universitaire de France.

REFERENCES

- 1 M. Beniston, M. Beniston-Rebetez, H.J. Kölsch, P. Rairoux, J.P. Wolf, L. Wöste: *J. Geophys. Res.* **95**, 9879 (1990)
- 2 Elight Laser Systems GmbH, Warthestraße 21, 14513 Teltow/Berlin, Germany (1999) [<http://www.elight.de>]
- 3 Y. Godet, A. Thomasson, M. Nominé, T. Ménard: Rapp. INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques) – Loi sur l'Air – Convention 13/98, Verneuil-en-Hallate, 1999
- 4 U.B. Goers: *Opt. Eng.* **34**, 3097 (1995)
- 5 GKSS Rep. 2000/24, GKSS-Library, Postfach 1160, 21494 Geesthacht, Germany (2001) [ISSN 0344-9629]
- 6 L. Fiorani, B. Calpini, A. Clappier, L. Jaquet, F. Müller, H. van den Bergh, E. Durieux, A. Ansmann, R. Neuber, P. Rairoux, U. Wandinger (Eds.): *Advances in Atmospheric Remote Sensing with Lidar* (Springer, Heidelberg 1996) pp. 367–369
- 7 E. Frejafon, J. Kasparian, P. Rambaldi, B. Vezin, V. Boutou, J. Yu, M. Ulbricht, D. Weidauer, B. Kraemer, T. Leisner, P. Rairoux, L. Wöste, J.P. Wolf: *Eur. Phys. J. D* **4**, 231 (1998)
- 8 E. De Saeger: Rep. ERLAP 9, JRC, Ispra (1996)
- 9 P.A. Leighton: *Photochemistry of Air Pollution* (Academic, New York 1961)
- 10 R.M. Measures: *Laser Remote Sensing* (Wiley, New York 1984)
- 11 National Research Council: ISBN 0-309-04631-9 (National Academy, Washington, DC 1992) p. 475
- 12 VDI-DIN 4210, *VDI-DIN Handbuch Reinhaltung der Luft*, Band 5, (Beuth, Berlin 1997)
- 13 D. Weidauer, P. Rairoux, M. Ulbricht, J.P. Wolf, L. Wöste: *Advances in Atmospheric Remote Sensing with Lidar*, ed. by A. Ansmann, R. Neuber, P. Rairoux, U. Wandinger (Springer, Heidelberg 1996) pp. 423–426
- 14 D. Weidauer, H.D. Kambezidis, P. Rairoux, D. Melas, M. Ulbricht: *Atmos. Environ.* **32**, 2173 (1998)
- 15 J.P. Wolf: in R.A. Meyers (Ed.): *Encyclopedia of Analytical Chemistry 3* (Wiley, New York 2000) pp. 2226–2247
- 16 T. Ménard, E. Vindimian, Y. Godet, D. Weidauer, M. Ulbricht, P. Rambaldi, M. Douard, J.P. Wolf: *Pollut. Atmos.* **10–12**, 105 (1998)
- 17 K.H. Eickel, P. Rairoux, M. Ulbricht, D. Weidauer, K. Weber, J.P. Wolf: in *Quality Assurance and Standardisation of Remote Sensing Methods* (SPIE **3106**), ed. by K. Weber (SPIE, Washington 1997)